المنظمة
العربية
للتربية
والثقافة
والعلوم

الكتاب المرجع في الكيمياء للمرحلة الثانوية
بالوطن العربي

حالات المادّة وتحوّلاتها

الجزء الثالث

الكتاب المرجع

عنوان الكتاب	المؤلفون
الجزء الأول :	
الذرات والجزيئات	كلية العلوم / جامعة بغداد د. فؤاد قنبور د. غازي عبد الوهاب درويش د. نعمان سعد الدين النعيمي
الجزء الثاني :	
التفاعلات الكيميائية	كلية العلوم / جامعة الملك سعود / الرياض د. سليمان حماد الخويطر د. ابراهيم الزامل الزامل د. محمد عبد العزيز الحجاجي
الجزء الثالث :	
حالات المادة وتحولاتها	كلية العلوم / جامعة دمشق د. صلاح يحياوي د. موفق شخاشيرو د. هيام بيرقدار
الجزء الرابع :	
كيمياء العناصر	كلية العلوم / الجامعة التونسية د. الهادي زروق د. المولدي عبد الكافي د. قاسم أم الزين
الجزء الخامس :	
كيمياء المركبات العضوية	كلية العلوم / الجامعة الأردنية د. موسى الناظر د. عادل جرار
الجزء السادس :	
الانسان والكيمياء	كلية العلوم / جامعة الخرطوم د. عبد الرحمن عبد النور د. يسن عثمان النجومي د. عبد المنعم ساتي



المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

إدارة التربية

المشروع الريادي لتطوير تدريس
الكيمياء في المرحلة الثانوية
بالوطن العربي

الكتاب المرجع

الجزء الثالث

حالات المادّة وتحوّلاتها

المؤلفون

الدكتور صلاح يحياوي
أستاذ الكيمياء بجامعة دمشق

الدكتور موفق شخاشيرو
أستاذ الكيمياء بجامعة دمشق

الدكتورة هيام بيرقدار
أستاذة الكيمياء بجامعة دمشق

المُراجع

الدكتور عادل جرار
أستاذ الكيمياء بالجامعة الأردنية

المحرر

الدكتور موفق شخاشيرو
أستاذ الكيمياء بجامعة دمشق

تونس 1987

منسّق المشروع

الدكتور مديح عمران

الخبير بالمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

يحياوي، صلاح

حالات المادة وتحوّلاتها / صلاح يحياوي، موفق شخاشيرو، هيام بيرقدار .ـ تونس : المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، إدارة التربية، 1987 .ـ + 405 ص .ـ (سلسلة الكتاب المرجع)

ت/003/06/1987

تقـديــم

تدفع إرادة التغيير والتطوير الدول العربية، منفردة ومجتمعة، إلى بذل الجهود لتجديد التربية وتحديثها، باعتبارها الأداة الفعالة والوسيلة الأساسية في بناء الانسان القادر على استيعاب مستحدثات العصر وتمثلها والتأثير فيها.

وتسعى المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم إلى دعم هذا الاتجاه لدى الدول العربية فتحشد طاقاتها تنظيرا وتنسيقا، وتعاونا، ومتابعة، لمعالجة قضايا التربية المختلفة، سياسات وأهدافا ومضامين وسبلا ووسائل من أجل الانسان العربي والتنمية العربية.

وقد أكدت استراتيجية تطوير التربية العربية على «أن مشكلات التربية على مستوى الوطن العربي لا يمكن مواجهتها بالجهود القطرية وحدها ولا مناص من تناولها على الصعيد القومي من حيث الفكر ومن حيث التطبيق ومن حيث الموارد البشرية والموارد المالية على السواء، فقومية العمل العربي ضرورة لا بد منها».

ويمثل البرنامج الريادي لتطوير تدريس العلوم والرياضيات في مراحل التعليم العام بالوطن العربي أحد الأنشطة الهامة التي أولتها المنظمة عناية خاصة وأدرجتها ضمن خططها.

ويضم هذا البرنامج مشروعات ريادية متعددة تتصل بتطوير تدريس علوم الاحياء والرياضيات والفيزياء والكيمياء والعلوم المتكاملة. وكان من ثمراته وضع محتويات مناهج متطورة وتأليف كتب مدرسية للطلاب تلبي حاجات الأقطار العربية وتتناسب مع إمكاناتها، وتساير الاتجاهات العالمية الحديثة، وعقد دورات تدريبية للقيادات التعليمية. وقد أفادت الأقطار العربية كلها من هذه المشروعات إفادة طيبة.

وقد نهجت المنظمة في تنفيذ مشروع تطوير تدريس الكيمياء نهجا آخر، توخت منه أن تقدم للأقطار العربية مرجعًا علميًا في الكيمياء يشكل أساسا موحدا في بناء القاعدة العلمية المشتركة في المناهج والكتب المدرسية العربية، ومصدرا عربيا يعين على تعريب علوم الكيمياء واستخدام مصطلح موحد فيها.

وتنفيذا لهذا المنهج وضعت المنظمة كتابًا مرجعيًا في ستة أجزاء يتناول كل جزء منها قسما من أقسام الكيمياء الرئيسية وهي : الذرات والجزيئات ـ التفاعلات الكيميائية ـ حالات المادة وتحولاتها ـ كيمياء العناصر ـ كيمياء المركبات العضوية ـ الانسان والكيمياء.

وتتميز هذه الكتب بسعة المعلومات وحداثتها، وباستخدام المؤلفين النهج التربوي في عرضها، وتناولها الموضوعات المتصلة بالخامات المعدنية المتوافرة في الأرض العربية وطرق استخراجها واستثمارها، وبوفرة التجارب العملية والتمارين التطبيقية المحتوية عليها.

ولعل أبرز ما يميز هذه الكتب أنها ثمرة تعاون عربي علمي، أسهم فيه ما ينوف على خمسين مختصا ومسؤولا من الأقطار العربية والمنظمات العربية المتخصصة، إلى جانب جهود اللجان الوطنية العربية التي تعاونت مع المنظمة وقدمت مقترحات مفيدة أغنت محتويات هذه الكتب وأثرتها.

وان هذه الكتب وعاء لتفاعل الاتجاهات العلمية السائدة في الجامعات العربية والثقافات التي نهل منها أساتذة هذه الجامعات عربية كانت أم أجنبية، وتطبيق عملي لتوحيد المصطلحات الكيميائية التي اتفق عليها المؤلفون واتحاد الكيميائيين العرب ومكتب تنسيق التعريب ومجامع اللغة العربية، وابراز دور العلماء العرب المسلمين في وضع أسس علم الكيمياء.

والمنظمة تضع هذا العمل العلمي المتميز بين أيدي المهتمين بتطوير تدريس الكيمياء في الوطن العربي من واضعي المناهج ومؤلفي الكتب المدرسية ومدرسي الكيمياء والطلاب آملة أن يجدوا فيه ما يصبون إليه.

والله أسأل أن يحقق آمال هذه الأمة في الرفعة والمنعة وأن يعينها على وصل ماضيها بمستقبلها.

د. محيي الدين صابر
المدير العام

مراحل تنفيذ المشروع

يهدف المشروع الريادي لتطوير تدريس الكيمياء في المرحلة الثانوية بالوطن العربي الى تحديث تدريس هذه المادة، بما يلبي حاجات الاقطار العربية، ويستوعب تطور المادة النظري والتطبيقي في العالم. وذلك بتأليف كتاب مرجع يستفيد منه واضعو المناهج، ومؤلفو الكتب المدرسية، والمدرسون، والطلاب. وقد تم تنفيذ هذا المشروع في عدد من المراحل تناولت استطلاع الواقع، ووضع منهاج حديث، وتأليف كتاب مرجع في ستة أجزاء.

استطلاع واقع تدريس الكيمياء في التعليم العام :

تم الوقوف على مشكلات تدريس الكيمياء والصعوبات التي تعترض تطويره في مراحل التعليم العام، فاستبانت ضرورة وضع منهاج حديث يتجسد في كتاب مرجع يُسترشد به عند وضع الكتب المحلية في الاقطار العربية (اجتماعان لخبراء ومسؤولين / الاسكندرية عام 1976 والكويت عام 1977).

وضع منهاج جديد :

وضعت المنظمة، بالتعاون مع خبراء ومسؤولين عرب، منهاجا جديدا في الكيمياء تناول الموضوعات المختلفة التي تدرس في المرحلة الثانوية من مدارس التعليم العام في الاقطار العربية، ووزعته على جهات الاختصاص فيها لدراسته وبيان مقترحاتها حوله. ثم عدلته المنظمة استنادا الى المقترحات الواردة اليها، وأقرته في حلقتين بحثيتين / الرباط عام 1970 وعمّان عام 1982.

تأليف الكتاب المرجع :

رشّحت الدول العربية عددا من اساتذة الكيمياء في جامعاتها لتأليف الكتاب، فكلفت المنظمة ست فرق عمل من ست جامعات عربية، حددتهم بالتشاور مع اللجان الوطنية، وفق معايير تتصل بالاختصاص الدقيق، وتنوع الثقافة التي نهلوا منها، وتكامل المدارس العلمية التي يتبعونها، والخبرة في تعريب العلوم.

قام المؤلفون بتأليف الكتاب بعد اتفاقهم، على المنهج المقدّم، وخطة التأليف، والمواصفات العلمية والفنية للكتب، وعلى المصطلحات العلمية التي يستخدمونها فيها(*)، في اجتماع عقدته المنظمة، بحضور ممثلين عن اتحاد الكيميائيين العرب، ومجامع اللغة العربية، ومكتب تنسيق التعريب (عمّان عام 1983).

اقرار اجزاء الكتاب المرجع :

أقرت حلقة بحثية عقدت بعمان عام 1983 اجزاء الكتاب المرجع الستة، بعد مناقشتها من قبل المؤلفين والمسؤولين عن تطوير تدريس الكيمياء في وزارات التربية العربية واحالتها على مراجعين.

المراجعة والتحرير :

قام بمراجعة كل جزء استاذ مختص اعاد النظر بالكتاب وفق ملاحظات الحلقة البحثية وبالاتفاق مع المؤلفين، ثم قام محرر عام بصياغتها بروح واحدة محققا التكامل فيما بينها، في المضمون والاسلوب واللغة والمصطلح.

وقد تعاونت إدارة التربية بالمنظمة مع إدارة العلوم فيها، ومع وزارات التربية العربية، ومكتب تنسيق التعريب ومجامع اللغة العربية، واتحاد الكيميائيين العرب في تنفيذ هذا المشروع ساعية من وراء ذلك للافادة من الخبرات العربية الغنية، وتقديم عمل كامل يسعى الى بلوغ أقصى ما يمكن من الدقة والجودة، مع ايمان المنظمة أن هذا العمل يغنى بالتطبيق والتقويم، وان الطبعة الثانية سوف تتضمن ما يضيفانه.

وفيما يلي قائمة باسماء السادة الذين شاركوا في مراحل تنفيذ هذا المشروع وقد تجاوز عددهم الخمسين مختصا :

من الدول العربية :

1 ـ المملكة الاردنية الهاشمية

د. موسى الناظر	كلية العلوم / الجامعة الاردنية
د. عادل جرار	كلية العلوم / الجامعة الاردنية
أ. محمد عمرو الجابري	مسؤول المناهج في وزراة التربية

(*) نظمت المصطلحات في جداول باللغات العربية والانكليزية والفرنسية تضمن منها الجزء الأول، «الذرات والجزيئات»، مصطلحات الكيمياء اللاعضوية، وتضمن الجزء الخامس، «كيمياء المركبات العضوية»، مصطلحات الكيمياء العضوية.

أ. عبد المجيد عبابنة	مشرف تربوي للعلوم
أ. زكريا عايد الحباشنة	مشرف تربوي للعلوم
السيدة جهاد فوزي الهدمي	عضو برامج كليات المجتمع
أ. ناصر محمد عكور	مشرف تربوي للعلوم

2 ـ دولة الامارات العربية المتحدة

د. أحمد علي أبوطه	رئيس شعبة العلوم بإدارة المناهج
أ. محمد مراد عبد الله	عضو فني في شعبة العلوم

3 ـ دولة البحرين

أ. علي أحمد مال الله	اخصائي مناهج

4 ـ الجمهورية التونسية

د. محمد العربي بوقرة	كلية العلوم / الجامعة التونسية
د. الهادي زروق	كلية العلوم / الجامعة التونسية
د. المولدي عبد الكافي	كلية العلوم / الجامعة التونسية
د. أبوالقاسم أم الزين	كلية العلوم / الجامعة التونسية
أ. محمد الدبابي	متفقد أول للتعليم الثانوي

5 ـ المملكة العربية السعودية

د. سالم الشويمان	كلية العلوم / جامعة الملك سعود / الرياض
د. ناصر عبد الرحمن الفالح	مسؤول المناهج بوزارة المعارف
د. سليمان الخويطر	كلية العلوم / جامعة الملك سعود
د. ابراهيم الزامل الزامل	كلية العلوم / جامعة الملك سعود
د. محمد عبد العزيز الحجاجي	كلية العلوم / جامعة الملك سعود
أ. صالح العثمان الصالح	مسؤول المناهج بوزارة المعارف

6 ـ الجمهورية العربية السورية

د. صلاح يحياوي	كلية العلوم / جامعة دمشق
د. موفق شخاشيرو	كلية العلوم / جامعة دمشق
د. هيام بيرقدار	كلية العلوم / جامعة دمشق
أ. سيف الدين بغدادي	موجه أول للعلوم في وزارة التربية
أ. جورج ديب	موجه أول للعلوم في وزارة التربية

7 ـ جمهورية السودان

د. عبد الرحمن عبيد عبد النور — كلية العلوم / جامعة الخرطوم
د. يسن عثمان النجومي — كلية العلوم / جامعة الخرطوم
د. عبد المنعم ساتي — كلية العلوم / جامعة الخرطوم
أ. سيد أحمد الشريف عبد القادر — معهد التربية / بخت الرضا
أ. عبد الوهاب محمد ابراهيم — معهد التربية / بخت الرضا

8 ـ الجمهورية العراقية

د. سالم الاحمدي — خبير المناهج بوزارة التربية
د. فؤاد قنبور — كلية العلوم / جامعة بغداد
د. غازي درويش — كلية العلوم / جامعد بغداد
د. نعمان سعد الدين النعيمي — كلية العلوم / جامعة بغداد
أ. جعفر محمد باقر عبد الجبار — عضو المناهج بوزارة التربية

9 ـ فلسطين

أ. عبد ابراهيم السلال — موجه اختصاصي للعلوم الفيزيائية والكيميائية بمدينة دمشق

10 ـ دولة قطر

أ. محمد حسام الدين مصطفى — باحث تربوي للعلوم في ادارة المناهج

11 ـ دولة الكويت

د. نزار رباح الريس — كلية العلوم / جامعة الكويت
أ. حسان حسن شحادة — موجه فني للكيمياء بوزارة التربية

12 ـ الجماهيرية العربية الليبية الشعبية الاشتراكية

أ. علي عمّار عبد الكريم — خبير أول للعلوم بامانة التعليم

13 ـ المملكة المغربية

د. عبد الله مسلوط — مدير التعليم العالي بوزارة التربية
د. ابراهيم الوادي — كلية العلوم / جامعة محمد الخامس / الرباط

أ. عزالدين أمين	مدير المناهج بوزارة التربية
أ. سرسي عبد القادر	مفتش العلوم بوزارة التربية
أ. محمد المجذوبي	مفتش العلوم بوزارة التربية
أ. بلمليح مسيكة محمد	مفتش العلوم بوزارة التربية

14 ـ الجمهورية العربية اليمنية

أ. محمد أحمد سنان	خبير علوم بادارة المناهج

15 ـ جمهورية اليمن الديمقراطية الشعبية

السيدة زينة اسماعيل	مسؤولة مادة الكيمياء بوزارة التربية والتعليم

من المنظمات العربية والاتحادات :

16 ـ مكتب التربية العربي لدول الخليج

أ. محمد حسن المطوع	باحث فني بالمركز العربي للبحوث التربوية بدول الخليج

17 ـ مجمع اللغة العربية بالقاهرة

د. عبد العظيم حنفي صابر	مسؤول المصطلحات العلمية الكيميائية بالمجمع

18 ـ اتحاد الكيميائيين العرب

د. أحمد الحاج سعيد	رئيس لجنة التعريب بالاتحاد

18 ـ المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم

أ. خيري نشواتي	مدير ادارة التربية
أ. محمد أحمد الرفاعي	مدير ادارة العلوم
د. مديح عمران	خبير تدريس العلوم بالمنظمة
أ. توفيق عمارين	خبير المصطلحات العلمية بمكتب تنسيق التعريب في الرباط

مقـدمـة

كان لنا نصيب في المشروع الريادي لتطوير تدريس الكيمياء في المرحلة الثانوية في الوطن العربي، والذي خططت له ونفذته المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم.

وكان نصيبنا مرافقة حبَّاتِ المادة ذرةً وجزيئا، وإيونًا، رافقناها في حالاتها الثلاث الغازية والسائلة والصلبة وفيما يطرأ عليها من تحولات، فدرسناها نظرية ومبادىء.

بدأنا المسيرة بنظرة فاحصة بعين مجردة، ثم بعين زُوِّدت بآخر ما توصل إليه العلم والتكنولوجيا من طرق ووسائل حديثة نفذت إلى صميم المادة فاضحة خفاياها ومستكشفة وشائجها وصلاتها وما يحكمها من قوانين.

ولما كان الماء أساسا للحياة [«وجعلنا من الماء كل شيء حي» صدق الله العظيم]، والحياة حركة وتفاعل، لذلك تناولنا كل ما ينظم حبات المادة عندما تحلُّ في وسط مائي (المحاليل). وأحطنا بعناية خاصة الحبَّات التي تكتسب بانحلالها فعالية خاصة (الحموض والقواعد)، مستمدة نشاطها مما تحمل من شحنات كهربائية (الكيمياء الكهربائية). ثم اعتمدنا، فيما بعد، على خواص هذه الحبَّات ومحاليلها، للتعرّف على هذه المادة وتحديد كميتها (الكيمياء التحليلية).

وحرصا منا على توضيح المفاهيم العلمية المختلفة فقد نشرنا بين دفتي الكتاب عديدا من التمارين والمسائل المحلولة، وختمنا كل فصل بمسائل أخرى غير محلولة هدفنا من ورائها أن تكون محكا لتمثل المعارف واستخدامها، واضعين في نهاية الكتاب أجوبة معظمها.

وقد ضمَّنَّا الكتاب أشهر المصطلحات الكيميائية باللغة الانجليزية ليتآلف معها الطالب، ويسهل الرجوع إلى المصادر.

وبما أن الكيمياء علم تجريبي فقد ألحقنا الكتاب بجزء يضم تجارب عملية تثبت صحة القوانين أو تستخدمها في الاجابة عن بعض التساؤلات.

نرجو أن نكون قد وفقنا بما قمنا به، وأن يُقبَل منا، قسطا زهيدا من دين كبير في أعناقنا نحو أمتنا العربية المجيدة.

المؤلفون

الفصل الأول

حالات المادة

طبيعة الأجسام الصلبة والسائلة والغازية

1 ـ 1 فحص المـــواد

من الجوانب الهامة للكيمياء العلاقة بين ما نرى عندما ننظر إلى الأشكال المختلفة للمادة وبين الأفكار حول بنية المادة، هذه البنية التي يحاول الكيميائيون استخدامها لتفسير سلوكها.

تبنى التصورات والمفاهيم الكيميائية على المستوى الجزيئي، وتشتمل على أبعاد أكثر صغرًا مما تقدر العينُ على تمييزه. أما المجاهر التي تستخدم الضوء العادي فقادرة على إماطة اللثام عن معلومات مفيدة حول بنية المادة، إلا أن مستوى رؤيتها لا يرقى إلى الأبعاد الجزيئية، في حين أن المجاهر الالكترونية تُميط اللثام عن التفاصيل البنيوية التي تقارب المستوى الجزيئي.

ما هي والحالة هذه التفاصيل التي يمكن تمييزها بالعين البشرية ؟

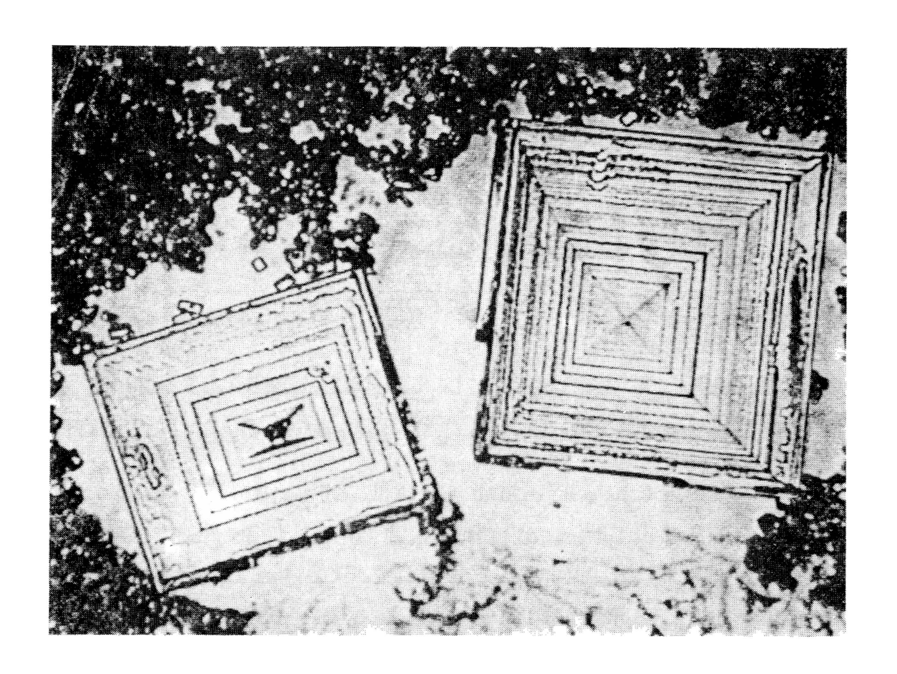
وما هي التفاصيل الأخرى التي تظهرها المجاهر الضوئية والالكترونية ؟

وما هي حدود هذه الأجهزة، وما هو المدى من المستوى الجزيئي الذي تطاله الطرق الآلية ؟

إذا ما نظرنا حولنا فإننا لا نجد صعوبة في تمييز البحر عن الهواء الذي يعلوه، أو تمييز الماء عن الشواطىء الصخرية. إنه بإمكاننا بسهولة تحديد هوية شعرات فروة القطة والخيوط الدقيقة لقميص من القطن. ومن المحقق أن عين الانسان قادرة على تمييز الصغير من قطع المادة والذي لا يتجاوز قطره 0,1 مم تقريبا، واننا قادرون على رؤية كل حبة من حبات الرمل الناعم، وكل بلورة من بلورات السكر وملح الطعام الدقيقة، إلا أن هذه وتلك أكبر بما لا يقل عن 100.000 مرة من أكبر الجزيئات المعتدلة ضخامة.

1 ـ 2 المجاهر الضوئية

تستطيع أجود المجاهر الضوئية تمييز الأشياء التي تدق إلى ما يتراوح بين 0,0002 و 0,0003 مم (أو ما يتراوح بين 200 إلى 300 نانو متر). أما مستوى الرؤية لدى الانسان فيسمح مثلا بتمييز عدم الانتظام في حروف بلورات ملح الطعام والنفثالين (المستخدم في مكافحة العثة) (الشكل 1 ـ 1).



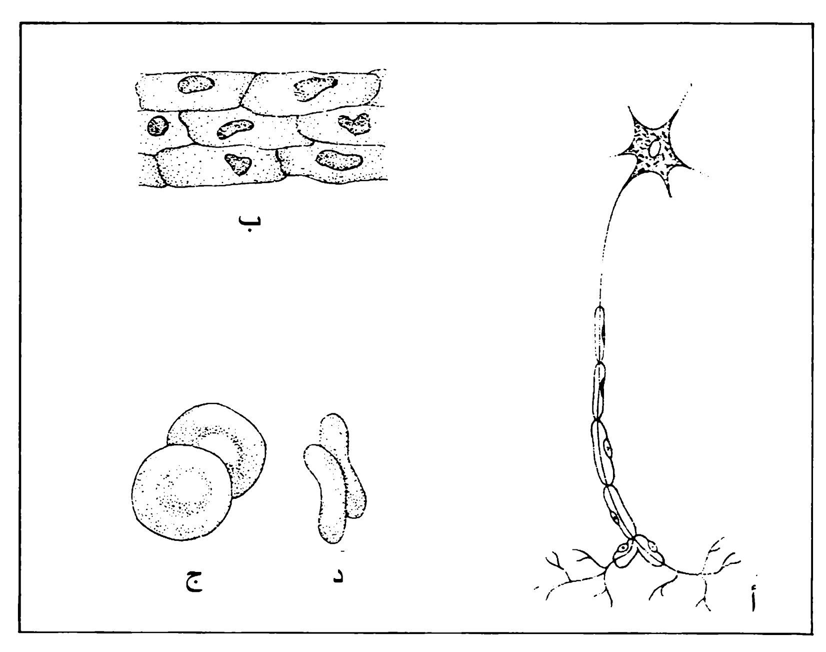
الشكل (1 ـ 1)
مُصَوّر دقيق لبلورات كلوريد الصوديوم

يتكشف فحص بلورات الملح بالمجهر الضوئي عن مثل هذه التفاصيل كعدم الانتظام في الحروف. ومع ذلك يُقصّر هذا المستوى من الرؤية عن إماطة اللثام عن البنية الحقيقية.

وقد أماطت المجاهر الضوئية اللثام عن الخلايا الفردية للعضويات الحية. وقاد تكامل المجهر الضوئي في الحقيقة إلى اكتشاف الطبيعة الخلوية للنباتات والحيوانات.

ان هناك تشكيلة كبيرة من أشكال خلايا العضويات الحية وقدودها (الشكل 1 ـ 2). فخلايا الجلد مثلا صغيرة ومكتنزة، ذلك أن وسطي طولها يبلغ 0،003 مم، في حين أن الخلايا العصبية طويلة وضيقة عادة، وتمتد أحيانا إلى أكثر من 1000 مم. أما خلايا الدم البشري الحمراء فهي صفيحات رقيقة مستديرة لا يتجاوز قطرها 0،008 مم. وعلى الرغم من أن قطرة الدم تحتوي على 200 مليون صفيحة فإن كل خلية دم حمراء تحتوي على حوالي 280 مليون جزيء هيموغلوبين. ومع ان جزيء الهيموغلوبين يحتوي على حوالي 10000 ذرة فإن عرضه لا يتجاوز 6،4 نانو مترا★. ومع كل ذلك فإن أبعاد أمثال هذه الجزيئات الكبيرة أصغر إلى درجة عظيمة من مدى المجاهر الضوئية.

★ يرمز للنانو متر في اللغات الأوروبية بـ «nm»، ويرمز له في العربية بـ «نم».



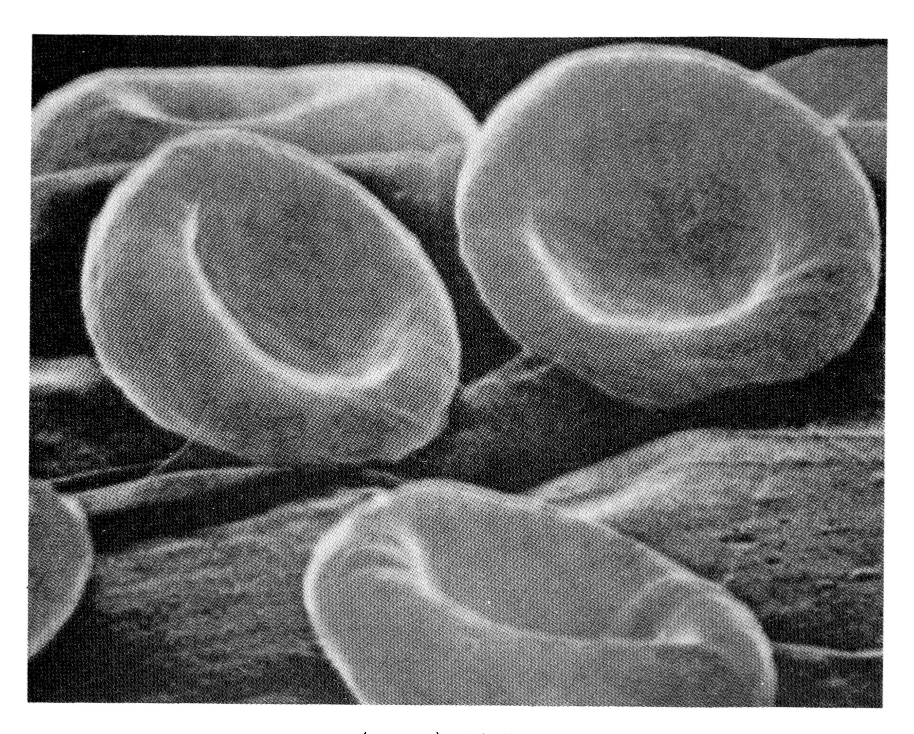
الشكل (1 ـ 2)
أشكال بعض الخلايا الحيوانية كما تُرى من خلال مجهر ضوئي

أ ـ خلية عصبية
ب ـ خلايا جلدية
ج ـ خليتان دمويتان حمراوان في منظر جبهي
د ـ خليتان دمويتان حمراوان في منظر جانبي
(لم ترسم الخلايا بالسلم نفسه)

إن الأبعاد الجزيئية أصغر بكثير من الأبعاد الخلوية، فكل خلية دم حمراء تحتوي مثلا على حوالي 280 مليون جزيء من مادة الهيموغلوبين.

1 ـ 3 المجاهر الالكترونية :

لقد وسع تكامل المجهر الالكتروني إلى حد عظيم مقدرتنا على فحص عالم الكائنات والأشياء الصغيرة، فهو يستخدم حزما من الالكترونات العالية السرعة بدلا من الأمواج الضوئية المستخدمة في المجهر العادي، لذلك تستطيع أجود المجاهر الالكترونية تمييز الأشياء التي تتراوح أبعادها ما بين 0،2 ـ 0،3 نم، ومع ذلك لا تستطيع رؤية الذرات، لكنها ترى الجزيئات الضخمة التي تقع في حدود هذه الأبعاد. وقد مكنت هذه الأجهزة من تحديد هوية المكان الذي تحتله الذرات الكبيرة كالثوريوم واليورانيوم في داخل الجزيئات. كما أنها قد قدمت الكثير من المعلومات المفيدة حول بنية المادة. ويبين الشكل (1 ـ 3) مظهر خلايا الدم البشري الحمر كما تبدو من خلال المجهر الالكتروني.



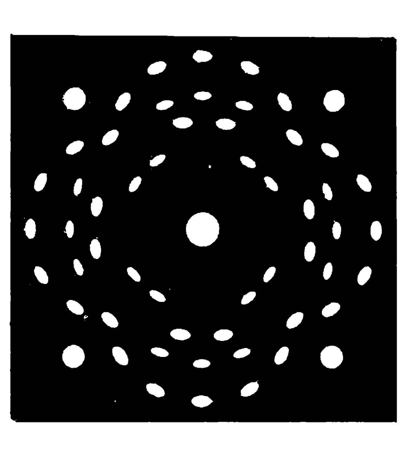
الشكل (1 ـ 3)

مظهر خلايا الدم البشري الحمر كما ترى من خلال مجهر إلكتروني

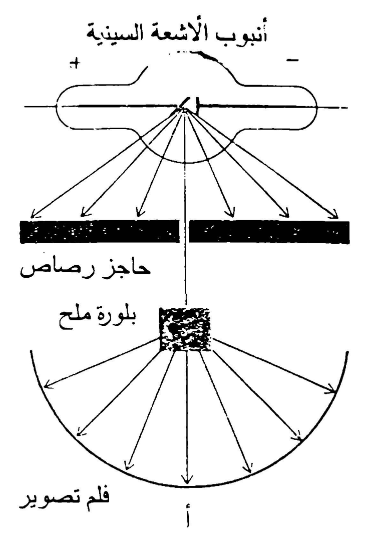
1 ـ 4 التحليل بانعراج الأشعة السينية

يمكن الحصول على البنية الداخلية التفصيلية للجزيئات مباشرة بتقنية تعرف باسم التحليل بانعراج الأشعة السينية. إن الأشعة السينية (أشعة رونتجن) هي شكل من الأشعة الضوئية غير المرئية، فعندما تسقط حزمها على أجسام صلبة بلورية يحدث فعل متبادل وتنتثر انتثارا منتظما. يسجل هذا الانتثار على شريط تصوير (فلم)، ويفسر باستخدام الرياضيات المعقدة (الشكل 1 ـ 4). وقد وجد أنه يمكن بالاستعانة بالحاسوب (الكومبيوتر) تسريع تحليل المعطيات المتعلقة بذلك إلى حد كبير. وهكذا نجد أن المشكلات البنيوية الجزيئية التي كانت تستغرق قديما شهورا أو سنين قد غدت حلولة في خلال أسابيع.

ومن أشيع الطرق في التعبير عن نتائج التحليل بانعراج الأشعة السينية طريقة استخدام مصورات توزيع الكثافة الالكترونية كما يتضح من مصور النفثالين في الشكل (1 ـ 5). وفيها نرى الكثافة الالكترونية لجزيء النفثالين أشد تجمعا قرب الذرات المكونة له. وهكذا ترسم حدود الكثافة الالكترونية بقعة الجزيئات، وتحدد هوية مواقع أغلب الذرات.



ب

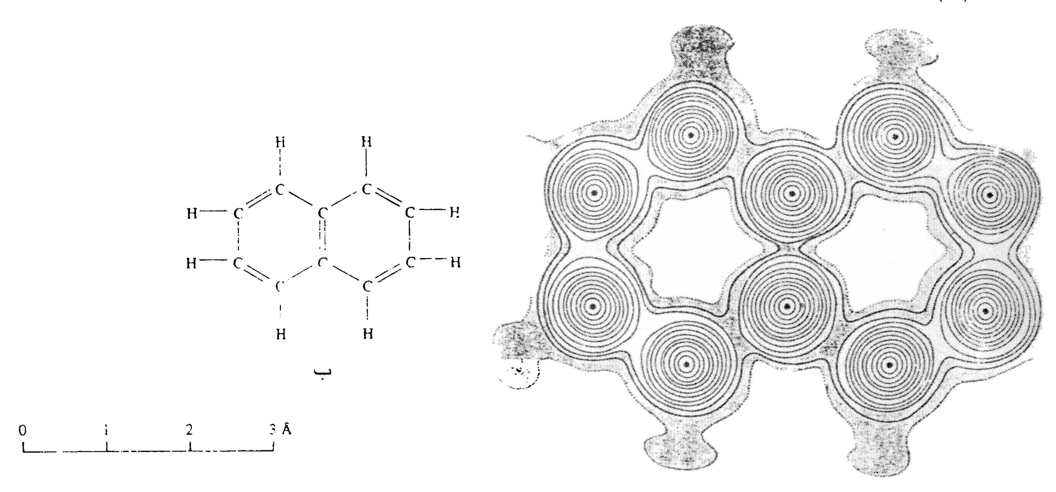


الشكل (1 ـ 4)

التحليل بالاشعة السينية

(أ) طريقة الحصول على معلومات حول البنية الجزيئية بواسطة الأشعةالسينية. تمرر الأشعة السينية ـ بعد توليدها في أنبوبها ـ من خلال مجرى ضيق في حاجز من الرصاص لتسقط على بلورة ملح وتنتشر على شريط تصوير.

(ب) ترسيمة صورة الأشعة السينية المتناثرة.



الشكل (1 ـ 5)

بنية جزيء النفثالين الحاصلة من دراسات انعراج الأشعة السينية.

(أ)مصور الكثافة الالكترونية الحاصلة بالتحليل بالأشعة السينية.

(ب) الصيغة البنيوية الموافقة.

لاحظ أن الكثافة الالكترونية في (أ) هي أشد تجمعا قرب نوى ذرات الكربون وأن الكثافة الالكترونية قرب نوى ذرات الهيدروجين ليست واضحة بالتفصيل.

لقد جعل استخدام الحاسوب والعمليات الآلية المتعلقة به من التحليل بالانعراج بالأشعة السينية أداة مفيدة جدا ليس في دراسة تتالي الذرات فحسب بل في دراسة المسافات ما بين الذرات والزوايا الفاصلة بينها أيضا. كما أسهم التحليل بانعراج الأشعة السينية بقسط كبير من التكامل في جميع فروع الكيمياء. وبالاضافة إلى ذلك فإنه أثبت إثباتا غير مباشر صحة الطرق الأخرى المستخدمة لتحديد البنى والتي مضى على استخدامها ما يزيد على قرن من الزمان.

1 ـ 5 طبيعة الأجسام الصلبة والسائلة والغازية، النظرية الحركية

ماذا نرى في الواقع عندما ننظر إلى نموذج ما لمادة دون استخدام أية أداة ؟

إن أول ما نلاحظه طبعا هو ما إذا كانت العينة جسما صلبا أو سائلا أو غازيا.

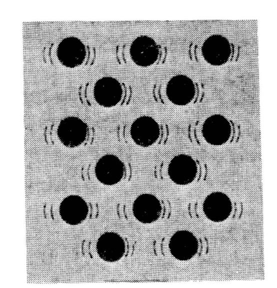
فما الذي يحدد الحالة الفيزيائية التي تكون فيها عينة ما من المادة ؟

وكيف تبنى الأجسام الصلبة والسائلة والغازية ؟

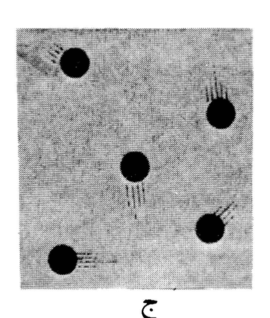
تتميز الأجسام الصلبة كالمرو (الكوارتز) والنفثالين (مضاد العثة) والجليد بشكل وحجم محددين. ويكون للسوائل كالماء والغازولين من جهة أخرى حجم محدد لكنها غير محددة الشكل.

أما الغازات كالهواء فليس لها شكل ولا حجم محددان، بل هي تملأ أي حيز يتوفر لها.

وعلى الرغم من هذه الفروق الكبيرة في السلوك فإن هذه الحالات الثلاث جميعها تتألف من ذرات أو جزيئات أو ايونات هي في حركة دائمة (الشكل 1 ـ 6).



ب



ج

الشكل (1 ـ 6)

التمثيل الترسيمي على المستوى الجزيئي لبنى :

(أ) الأجسام الصلبة

(ب) السوائل

(ج) الغازات

فدقائق الجسم الصلب قريبة جدا بعضها من بعض، وهي تهتز لكنها تبقى قريبة من مواقع ثابتة. وتكون دقائق السائل قريبة بعضها من بعض، إلا أنها قادرة على التجوال بمزيد من الحرية. أما دقائق الغاز فمنفصلة بعضها عن بعض على نطاق واسع، وبينها الكثير من الحيز الفارغ، ولديها الكثير من حرية الحركة.

فإلى حركة الجزيئات الغازية يعود انتشار العطر في جو الغرفة، وانتشار ضغط الريح على وجهنا. ويوحي الانتشار البطيء للحبر في الماء الراكد بحركة جزيئات السوائل.

ولا تلاحظ بسهولة ويسر حركة دقائق الأجسام الصلبة الأشد تقيدا.

وما **النظرية الحركية** KINETIC THEORY إلا مجموعة من التصورات التي أعدت لتفسر سلوك الغازات والسوائل والأجسام الصلبة.

يُسَلِّم جزء أساسي من هذه النظرية بأن الجزيئات والايونات في حركة دائمة. لقد صيغت النظرية بتمحيص كمي عظيم، ولكننا سنكتفي في هذا المجال بالخلاصة التالية التي تفي بأغراضنا والتي تقتصر على بعض التعميمات الكيفية ذات المغزى والمنبثقة عن النظرية الحركية والتصورات حول بنية المادة المتعلقة بها.

1 ـ تفترض النظرية الحركية أن جزيئات الأجسام الصلبة والسائلة والغازية وايوناتها في حركة دائمة. فالكثير من جزيئات ثنائي أكسيد الكربون الغازي تتحرك في الشروط العادية بسرعة تقارب 410 مترا في الثانية، أي أنها أكثر سرعة من الصوت في الهواء.

2 ـ تتحدد الحالة الفيزيائية الظاهرة للمادة في الشروط العادية أولا بشدة القوى التي تشد الدقائق الأساسية للمادة بعضها إلى بعض. فإذا كانت القوى شديدة نسبيا، أمسكت بالدقائق في مواقع ثابتة نسبيا وتكون المادة جسما صلبا. وإذا كانت القوى ضعيفة نسبيا تجولت الدقائق بكل حرية وتكون المادة غازا. أما إذا كانت القوى وسطا بين هذه وتلك فإن الدقائق تتقيد وتبدو على شكل سائل.

3 ـ تنص النظرية على أن دقائق الغازات تتوزع متباعدة في الخلاء. فالمسافات الكبيرة نسبيا ما بين الدقائق هي المسؤولة عن الكثافة المنخفضة للغازات، وعن السهولة التي يمكن بها انضغاطها في حجم صغير، وتتجول الدقائق المقيدة تقييدا غير صارم بسرعة كبيرة في جميع الاتجاهات (يكون لبعضها سرع مغايرة لسرع بعضها الآخر)، وكثيرا جدا ما تتصادم كما تتصادم كرات «البليار» (في حدود 1×10^9 اصطداما في الثانية). وهذه الحركة الدائمة هي المسؤولة عن الضغط الذي تمارسه الغازات وعن قابلية تمددها غير العادية.

4 ـ كلما كانت دقائق السائل أشد تماسكا كانت أكثر ترتيبا من دقائق الغاز (الشكل 1 ـ 6). وهكذا تكون السوائل أكثف من الغازات وأصعب انضغاطا. ولما كانت دقائقها حرة نسبيا

في التجوال وتنزلق بسهولة ويسر بعضها على بعض لذلك فإنها تأخذ شكل الوعاء الذي توضع فيه. ويتكشف الفحص الدقيق عن أن الدقائق الأسرع حركة تفلت من السطح. فهذا الاجراء يفسر الجاهزية التي تتبخر بها أغلب السوائل تلقائيا إلى الحالة الغازية. يلاحظ هذا مثلا في حالة العطور السائلة، التي تهجر جزيئاتها الحالة السائلة لتنشر رائحتها في جو الغرفة. ويمكن الكشف عن الحركة الدائمة لدقائق سائل بالفحص الدقيق لكريات الزيت المعلقة في الماء. فتحت المجهر تبدي كريات الزيت حركة تلقائية مستمرة واعتباطية نتيجة لتلاطمها مع جزيئات الماء.

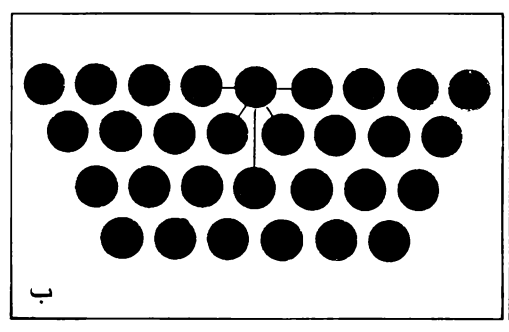
كان أول من لاحظ هذا الفعل عالم النبات البريطاني روبرت براون ROBERT BROWN الذي تفَحَّص حبيبات الطلع المعلقة في الماء، وسُميت لذلك **بالحركة البراونية** تخليدا لاسمه.

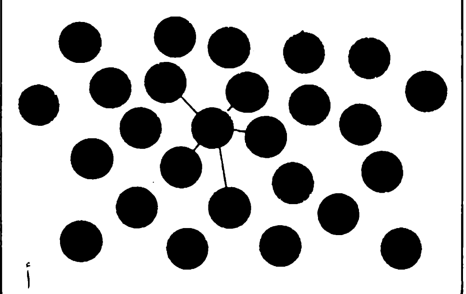
5 ـ أما دقائق الجسم الصلب فتتحرك أيضا حركة دائمة، إلا أن القوى الجاذبة الشديدة فيها تحد من حركة أغلب الدقائق وتقصرها على الاهتزاز حول مواقع ثابتة نسبيا. ولذلك يكون لعينات الأجسام الصلبة حدود معرفة بتحديد دقيق، ولها أشكال ثابتة. وتفسر حركة الدقائق هذه تبخر الأجسام الصلبة، وهذا ما يلاحظ بخاصة في أجسام صلبة كالنفثالين والكافور، التي تُكْشَفُ بسهولة ويسر من رائحتها المميزة.

1 ـ 6 التوتر السطحي للسوائل

تسلك السوائل كما لو أنها مغطاة بغشاء مرن لا يُرى. ويعود السبب في هذه الظاهرة إلى التوزع غير المتوازن للقوى التي تؤثر في الجزيئات عند السطح. فالجزيئات في داخل السائل تنجذب إلى ما يجاورها من جزيئات بالتساوي تقريبا، وفي جميع الاتجاهات. أما الجزيئات عند السطح فلا تجذبها إلا الجزيئات الواقعة تحتها أو إلى جانبها في السائل (انظر الشكل 1 ـ 7).

وهكذا تنجذب جزيئات السطح متجهة إلى داخل السائل. وهذا الجر باتجاه الداخل يقلص سطح السائل ويجعله يسلك كما لو أنه مغطى بجلدة رقيقة. ويمكن ملاحظة هذه الخاصية المتعلقة بالتوتر السطحي للسائل خاصة في الماء. وهي التي تسمح لبعض الحشرات بالسير على سطح الماء. كما أنها هي المسؤولة عن ميل السوائل إلى جعل مساحة سطحها في حده الأدنى. وهكذا تميل المقادير الصغيرة من الماء مثلا إلى تشكيل قطيرات صغيرة، كما تميل قطرات المطر إلى أن تكون كروية.





الشكل (1 ـ 7)

التمثيل الترسيمي للعلاقة ما بين التوتر السطحي وقوى الجذب ما بين الجزيئية في السوائل.
(أ) تمارس قوى الجذب على جميع جوانب جزيء مغمور في السائل.
(ب) تسبب قوى الجذب غير المتساوية على الجزيء عند السطح جرا واضحا باتجاه جسم السائل.

1 ـ 7 الأجسام الصلبة البلورية

إن للأجسام الصلبة ـ على نقيض السوائل التي لا شكل لها ـ شكلا محددا. وتتميز الحدود الخارجية للكثير من النماذج بزوايا حادة وسطوح مستوية. فما هو الذي يسبب لها هذا المظهر البلوري ؟

يعود ذلك إلى أن دقائق هذه الأجسام الصلبة، تترتب غالبا في بنية ثلاثية البعد منتظمة، أي في شبكة، على نقيض الترتيب العشوائي لدقائق الغازات والسوائل.

تدعى دقائق الأجسام الصلبة التي تكون على مثل هذا النموذج باسم **الأجسام الصلبة البلورية** CRYSTALLINE SOLIDS. ويطلق على الأجسام الأخرى التي تكون دقائقها في ترتيب أكثر عشوائية اسم الأجسام **غير البلورية** NON CRYSTALLINE، أو الأجسام الصلبة **عديمة الشكل البلوري** AMORPHOUS. وتصنف الأجسام الصلبة البلورية تصنيفا ملائما وفق طبيعة دقائقها الأساسية. فالأجسام التي دقائقها الأساسية هي جزيئات والتي تعرف بالاسم **البلورات الجزيئية** MOLECULAR CRYSTALS تشتمل على الكثير من المواد الشائعة، ومن أمثلتها السكر والجليد والنفثالين.

أما **البلورات الايونية** IONIC CRYSTALS فهي أجسام صلبة بلورية مؤلفة من نموذج ثلاثي البعد لايونات موجبة وأيونات سالبة. فكلوريد الصوديوم (ملح الطعام) مثلا يتألف من شبكة من ايونات الصوديوم الموجبة، وأيونات الكلوريد السالبة. يحيط بكل ايون موجب ايونات

سالبة، ويحيط بكل أيون سالب أيونات موجبة. ويساوي عدد الأيونات الموجبة في أية عينة معطاة عدد الأيونات السالبة بحيث تكون البلورة متعادلة بمجملها. ولا يحتوي الجسم الصلب الأيوني على جزيئات فردية.

ويعد **الجسم الصلب الشبكي** التساهمي الارتباط COVALENT–NETWORK SOLID نمطا آخر من الأجسام الصلبة البلورية. وهو يتألف من شبكة مترامية الأطراف لا حدود لها مؤلفة من ذرات مختلفة مرتبطة بروابط تساهمية. تمتد هذه الشبكة في جميع العينة ولا يوجد فيها جزيئات متميزة. وهكذا فإنه في حين يتألف النفثالين الصلب من ترتيب لجزيئات منفصلة فإن المرو (الكوارتز) الصلب يتألف من ترتيب لذرات السيليسيوم (السيليكون) والأكسجين المرتبطة فيما بينها في شبكة ثلاثية البعد تمتد على جميع البلورة. إن للأجسام الصلبة ذات الشبكة التساهمية الارتباط خاصيات تختلف اختلافا جوهريا عن خاصيات البلورات الجزيئية. فدرجات الحرارة المطلوبة لصهرها مثلا مرتفعة جدا. ففي حين يمكن صهر البلورات الجزيئية للنفثالين إلى نفثالين سائل في درجة الحرارة 81° م، نجد أن صهر البنية الشبكية للمرو يتطلب درجة حرارة تزيد على 1610° م.

1 ـ 8 التحول المتبادل ما بين الأجسام الصلبة والسائلة والغازية

إن بإمكان المواد التي هي أجسام صلبة في درجات الحرارة العادية التحول إلى سوائل برفع درجة حرارتها.

وبإمكان السوائل أن تتحول بدورها إلى غازات بزيادة إضافية في درجة حرارتها.

يطلق على تحويل الأجسام الصلبة إلى سوائل اسم **الذوبان** MELTING أو **الانصهار** FUSION ويطلق على درجة الحرارة التي يحدث فيها الانصهار اسم **نقطة الذوبان** MELTING POINT أو **نقطة الانصهار**.

ويعرف تصلب السوائل **بالتجمد** FREEZING أو **بالتبلور** CRYSTALLIZATION.

ويطلق على درجة الحرارة التي يحدث فيها التجمد الاسم **نقطة التجمد** FREEZING POINT.

ويطلق على تحويل سائل إلى غاز اسم **التبخير** EVAPORATION إذا ما حدث على سطح السائل، واسم **الغليان** BOILING إذا ما حدث في داخل جسم السائل.

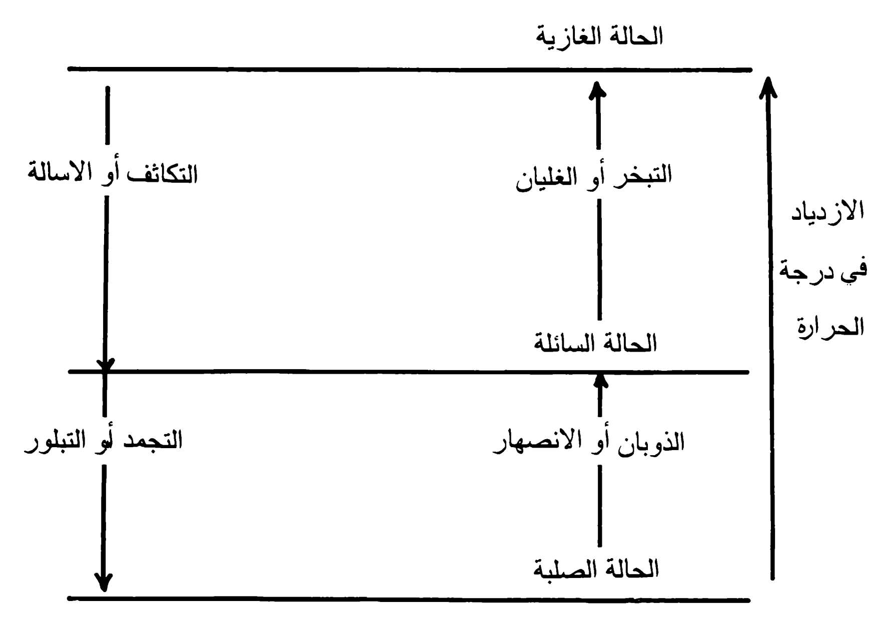
يطلق على درجة الحرارة المطلوبة لاغلاء سائل اسم **نقطة الغليان** BOILING POINT، ويشار إلى الغاز الحاصل بتبخير سائل أو إغلائه الاسم الخاص **بخار** VAPOR.

ويطلق على تحويل غاز إلى سائل اسم **التكاثف** CONDENSATION أو **الاسالة** LIQUEFACTION.

ويطلق على إجراء الغليان والتكاثف المتتاليين اسم **التقطير** DISTILLATION.

ويمكن تبخير بعض الأجسام الصلبة مباشرة إلى غازات دون المرور بالحالة السائلة، ويطلق عندئذ على هذا التحويل المباشر اسم **التسامي** SUBLIMATION. فالجليد يستطيع التبخر مباشرة إلى بخار ماء، وهكذا مثلا في الشتاء تجف الثياب الرطبة المنشورة في الهواء الطلق حتى لو كانت درجة الحرارة منخفضة إلى درجة يكون فيها الماء على شكل جليد صلب.

ويمكن تلخيص التبدلات التي تطرأ على المادة بالشكل التالي :



1 ـ 9 تفسير التبدلات في الحالة

كيف تفسر التبدلات في الحالة بالاعتماد على بنية المادة ؟

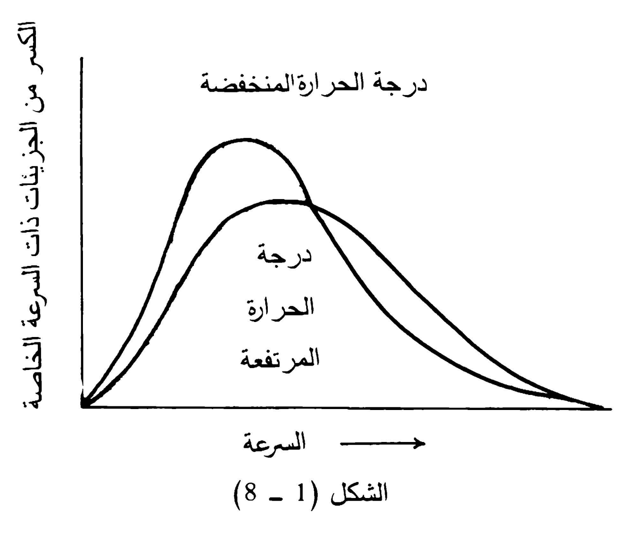
إن الدقائق الأساسية للاجسام الصلبة والسائلة والغازية هي ـ وفق النظرية الحركية ـ في حركة تلقائية ودائمة، انها تمور.

ففي الأجسام الصلبة تُمْسِكُ قيود شديدةبالجزيئات أو الايونات، فتقتصر حركتها على الاهتزاز حول مواقع تكاد تكون ثابتة.

وفي السوائل تكون القيود أقل قوة مما يجعل الدقائق تتمتع بحرية حركة أكبر، فتبتعد بعضها عن بعض، ولكن ضمن نطاق قريب إلى حد ما.

أما دقائق الغازات فهي أقل تعقيدا، وهي حرة في التجوال تجوالا سريعا في جميع الاتجاهات.

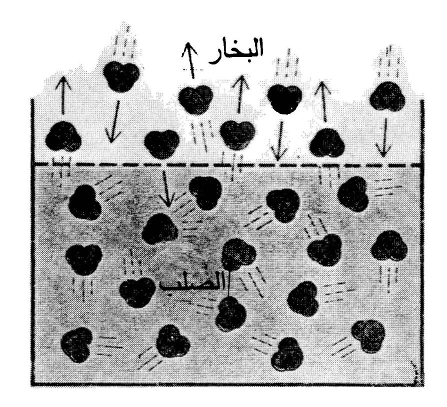
ومع ذلك تتحرك بعض الدقائق في الحالات الثلاث جميعها في أية درجة حرارة كانت بسرعة تفوق سرعة بعضها الآخر (الشكل 1 ـ 8). ففي الأجسام الصلبة مثلا تهتز بعض الدقائق ببطء، وتهتز دقائق أخرى بحركة سريعة نسبيا ومع ذلك يكون لأكبر جزء من العدد الكلي للدقائق سرع اهتزاز قريبة من قيمة وسطى. وتتوزع سرع الجزيئات في السوائل والغازات توزعا متشابها وعلى نطاق واسع.



الشكل (1 ـ 8)

توزع السرع الجزيئية في درجتين من درجات الحرارة.

وما أن ترتفع درجة حرارة عينة ما حتى تزداد سرعة الدقائق، وتزداد في الوقت نفسه نسبة عدد الدقائق ذات السرع العالية نسبيا. ومع ذلك يكون نطاق السرع في جميع درجات الحرارة نطاقا واسعا. وهكذا يتضمن تبخر الأجسام الصلبة هروب أسرع الدقائق المتحركة من السطح (الشكل 1 ـ 9) ويؤدي هروب هذه الدقائق من قوى التماسك التي تمارسها عليها جاراتها إلى تشكل بخار له ضغط ذو قيمة معينة وهو ما يدعى عادة **ضغط البخار** VAPOR PRESSURE.

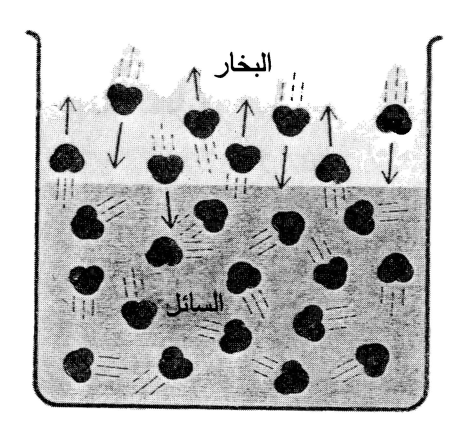


الشكل (1 ـ 9)

التمثيل الترسيمي لتسامي الأجسام الصلبة.

وما أن ترتفع درجة حرارة الجسم الصلب حتى يزداد عدد الدقائق الأسرع تحركا. وأخيرا تكفي هذه الحركة للتغلب - على نطاق واسع - على قوى التماسك ما بين الدقائق. وفي هذه النقطة تكتسب الدقائق ما يميز الحركة السائلة من حيث كثرة الحركة والانزلاق. فيلاحظ انصهار الجسم الصلب. وتتوقف درجة حرارة الانصهار على شدة قوى التقييد. فكلما كبرت هذه القوى ارتفعت درجة الحرارة التي يتطلبها الانصهار. ولما كانت قوى التقييد هذه تتعلق مباشرة ببنية الجزيئات الأساسية أو الايونات، فإن نقاط الانصهار تتعلق مباشرة بالبنية الداخلية للمادة الصلبة.

إن دقائق السائل أكثر حرية في التجوال من دقائق الجسم الصلب، إلا أن القوى التي تمسك بها هي أشد بكثير من القوى التي تمسك بدقائق الغاز، ويمكن تصور هذه الدقائق متجولة زرافات وسلاسل تنزلق بحرية بعضها على بعض فبعضها يتحرك ببطء، وبعضها الآخر يتحرك بسرعة كبيرة جدا، إلا أن سرعة حركة أغلبها قريبة من قيمة وسطى. تتحرك بعض الدقائق بسرعة تكفي لتفلت من قوى التقييد التي تمارسها عليها جاراتها وذلك عندما تبلغ السطح، ويفسر هذا الانفلات التبخر التلقائي للسوائل وضغط بخارها (الشكل 1 - 10).



الشكل (1 - 10)

التمثيل الترسيمي لتبخر السوائل.

وما ان تزداد درجة حرارة السائل حتى تزداد حركة دقائقه، رافعة في نسبة الدقائق الأسرع حركة، فيزداد معدل انفلات الدقائق من السطح، ويزداد ضغط البخار، ولذلك يزداد معدل التبخر بازدياد درجة الحرارة كما هو متوقع.

وما أن يزداد عدد الدقائق السريعة الحركة بازدياد درجة الحرارة، حتى ينتهي الأمر بتغلب نسبة هامة من الدقائق على قوى التماسك ما بين الجزيئات العميقة في داخل السائل.

وفي هذه النقطة يغدو السائل تحت السطح غازا، ويحدث الغليان. وهذا الغاز هو المسؤول عن تشكل الفقاعات قرب قعر السائل في حالة الغليان.

تتأثر درجة الحرارة التي يتطلبها الغليان بعاملين اثنين هما : قوى التماسك الناشئة عن بنية دقائق السائل، والضغط الذي تمارسه دقائق غازات الجو على سطح السائل. فكلما ازداد الضغط الجوي ارتفعت درجة الحرارة المطلوبة للغليان. فعلى مستوى البحر حيث يكون الضغط الجوي 760 مم زئبق، يغلي الماء في الدرجة 100 م. وعلى ارتفاع 4800 م تقريبا حيث لا يزيد الضغط الجوي عادة على 445 مم يغلي الماء في درجة الحرارة 85° م. وفي قمة جبل افرست من جبال الهمالايا، حيث يقل الارتفاع قليلا عن 10 كم، يغلي الماء في الدرجة 71° م.

تتوقف نقطة الغليان أيضا على بنية الجزيئات الأساسية أو الايونات التي تشكل المادة، فإذا كانت البنية بحيث تسيطر فيها قوى التماسك سيطرة شديدة جدا كانت نقطة الغليان عالية جدا. فكلوريد الصوديوم مثلا يغلي في الدرجة 1413° م. وإذا كانت قوى التماسك ضعيفة نسبيا حدث الغليان في درجة حرارة منخفضة. فالايثر الاثيلي مثلا يغلي في الدرجة 35° م. أما إذا كانت نقطة غليان مادة تحت درجة الحرارة العادية كانت المادة بمثابة غاز، كالأوكسيجين مثلا الذي يغلي في الدرجة -183° م.

وعندما تُبَرَّد الغازات فإنها تتكاثف إلى سوائل عادة، وعندما تنخفض درجة حرارة السوائل فإنها تتجمد عادة إلى أجسام صلبة. ولكن ماذا يحدث خلال هذه الاجراءات ؟

تتجول دقائق الغاز بحرية تفوق كثيرا حرية تجول دقائق السائل أو الجسم الصلب. ومع ذلك تبقى تعمل فيها قوى جذب لا يستهان بها، وتتغير هذه القوى وفق بنية الدقائق نفسها، وتكون هذه القوى في منتهى الضعف في المواد التي هي غازات. وما ان تنخفض درجة حرارة الغاز حتى تنقص سرعة دقائقه. فإذا انخفضت درجة الحرارة بما يكفي فإن قوى التجاذب تعمل على تقييد دقائق الغاز والحد من حركتها حتى تبلغ حركة دقائق السائل، وعندئذ يسيل الغاز، وتتوقف درجة الحرارة التي تحدث فيها الاسالة على بنية الدقائق الفردية، نظرا لأن هذه البنية هي المسؤولة عن قوى التجاذب.

وليس مدهشا أن تكون درجة الحرارة التي تتكثف فيها مادة من غاز إلى سائل هي نفسها درجة الحرارة التي تغلي فيها المادة. تتأثر هاتان الدرجتان طبعا بضغط غازات الجو. ففي الضغط الجوي يغلي الماء في الدرجة 100° م، ويسيل بخار الماء الغازي في درجة الحرارة نفسها.

إذا ما انخفضت درجة حرارة مادة سائلة انخفضت معها سرعة دقائقها، وازداد ميلها إلى التجمع في الحالة الصلبة. وإذا انخفضت درجة الحرارة بما يكفي حَدَّت قوى التماسك المتبادلة من حركة الدقائق حتى تبلغ الاهتزاز المميز للحالة الصلبة، فيتجمد السائل. وتتوقف درجة الحرارة التي يتم فيها التجمد طبعا على بنية الدقائق الفردية نظرا لأن هذه البنية تحدد شدة قوى

التجاذب. كما تحدد البنية شكل الدقائق الفردية. وهذا الشكل، غالبا، عامل هام في التصلب نظرا لأنه يحدد السهولة التي تتكيف بها الدقائق معا عندما تتشكل الشبكة البلورية.

يحدث تجمد مادة أو انصهارها ـ طبعا ـ في درجة الحرارة نفسها. فالماء يتجمد إلى جليد في درجة الحرارة 0° م. وينصهر الجليد إلى ماء في درجة الحرارة ذاتها. ويكون تأثير الضغط الجوي في درجة حرارة الانصهار أو التجمد صغيرا جدا عادة.

1 ـ 10 ما هي العوامل البنيوية التي تحدد حالة المادة ؟

ما هي العوامل التي تحدد الحالة الفيزيائية للمادة في درجة حرارة معطاة ؟

ولِمَ يكون الماء سائلا في الشروط العادية ؟

ولِمَ لا يكون الماء جسما صلبا أو غازيا ؟

ففي مناقشة العوامل المحددة لنقاط غليان السوائل وانصهار الأجسام الصلبة يلفت الانتباه الدور الهام **لقوى التماسك التي تعمل بين دقائق المادة**. فكلما اشتدت هذه القوى ارتفعت نقطتا الانصهار والغليان.

إن قوى التماسك هذه هي كهربائية، وهي تتفاوت كثيرا في شدتها وأشدها هي القوى التي تمارسها الروابط التساهمية (التشاركية)، في الأجسام الصلبة الشبكية ذات الارتباط التساهمي. وهذه القوى هي من الشدة ما يجعل نقاط غليان هذه الأجسام مرتفعة جدا. فنقطة غليان المرو (الكوارتز) مثلا هي 2230° م.

كما تُعد القوى الكهربائية الساكنة التي تعمل ما بين الايونات الموجبة والايونات السالبة في الأملاح والأكاسيد المعدنية من القوى الشديدة جدا أيضا. ونتيجة لذلك تكون أغلب المركبات الايونية أجساما صلبة في درجة الحرارة العادية، وذات نقاط انصهار وغليان مرتفعة. فمثلا يغلي كلوريد الصوديوم في درجة الحرارة 1413° م.

أما أضعف قوى التماسك فهي القوى الكهربائية قصيرة المدى، والتي تعرف باسم **قوى فاندر ڤالس VAN DER WAALS**. إنها القوى الوحيدة التي تعمل ما بين دقائق الكثير من الغازات. ويمكن أن تبلغ هذه القوى من الضعف درجة ينبغي معها تبريد بعض الغازات إلى درجات حرارة منخفضة جدا كي تتكاثف إلى سائل. وهكذا لا يتكاثف غاز الهليوم إلى سائل إلا في درجة الحرارة ـ 269° م.

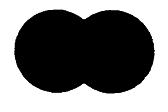
1 ـ 11 قوى ثنائيات الأقطاب Dipolar Forces

تتألف الجزيئات من نوى ذرية موجبة الشحنة، ومن إلكترونات سالبة الشحنة. زد على ذلك أن النوى والالكترونات تتحرك حركة دائمة. وقد وجد مع ذلك عند أخذ مقدار الشحنة وتوزعها الهندسي في بعض الجزيئات أن مركز الشحنة الموجبة يتطابق مع مركز الشحنة السالبة المحدد بطريقة مماثلة. وفي مثل هذه الأحوال نقول أن **الجزيء لا قطبي NON POLAR MOLECULE**.

ومع ذلك غالبا ما ينفصل مركز الشحنة الموجبة في الجزيء عن مركز الشحنة السالبة. فيكون لمنطقة فيه زَيْدٌ من الشحنة الموجبة، ويكون لمنطقة أخرى، بالمقابل، زيد من الشحنة السالبة. ففي **الجزيء القطبي** POLAR MOLECULE ينفصل مركز الشحنة السالبة عن مركز الشحنة الموجبة.

يتحدد توزع الشحنة الكهربائية في داخل الجزيء بالكثير من العوامل البنيوية كعدد الدقائق المشحونة، وقَدِّ (مقدار وحجم) الشحنات، وتوزع الدقائق المشحونة في الفضاء. ولا حاجة لمناقشة هذه الجوانب البنيوية بالتفصيل، لكن بعض الأمثلة البسيطة تعطي فكرة عن طبيعتها.

لننظر في بنية الهيدروجين الجزيئي، الذي يمثل بالصيغة الالكترونية H : H . إن لكل بروتون شحنة موجبة واحدة، وهو يجذب الالكترونين السالبين جذبا يساوي جذب البروتون الثاني للالكترونين (الشكل 1 ـ 11).

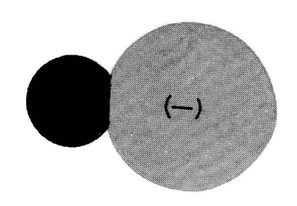


H:H

الشكل (1 ـ 11)
صيغة جزيء الهيدروجين وتمثيله الترسيمي

يؤدي تساوي عدد مختلف الشحنات وقدودها، وتساوي القوى العاملة فيما بينها إلى بنية يتطابق فيها مركز الشحنة الموجبة مع مركز الشحنة السالبة، ولذلك يكون جزيء الهيدروجين لا قطبيا. وعموما تكون الجزيئات ثنائية الذرة، والتي تتماثل فيها الذرتان جزيئات لا قطبية.

لننظر الآن في بنية جزيء كلور الهيدروجين الممثل بالصيغة الالكترونية : H : C̈l (الشكل 1 ـ 12).



الشكل (1 ـ 12)
صيغة جزيءكلوريدالهيدروجين وتمثيله الترسيمي

ففي هذا الجزيء تجذب ذرة الكلور الالكترونات التساهمية جذبا أشد من جذب ذرة الهيدروجين، ونتيجة لذلك تتمتع منطقة ذرة الكلور بزَيْد من الشحنة السالبة، وتتمتع ذرة الهيدروجين بزيد من الشحنة الموجبة. وهكذا لا يتطابق مركز الشحنة الموجبة ومركز الشحنة السالبة، ويكون الجزيء قطبيا.

ان بالامكان تمثيل الطبيعة القطبية للجزيء بوسم المنطقة ذات الزَيد في الشحنة السالبة بالرمز δ^- (الذي يقرأ دلتا ناقص)، والمنطقة ذات الزَيد في الشحنة الموجبة بالرمز δ^+. وهكذا يمكن تمثيل جزيءكلوريدالهيدروجين كما يلي :

$H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ أو $H \rightarrow Cl$

لنتفحص الآن الصيغة الالكترونية لثنائي أوكسيد الكربون، ولنركز على الروابط ما بين ذرة الكربون وإحدى ذرتي الأوكسجين.

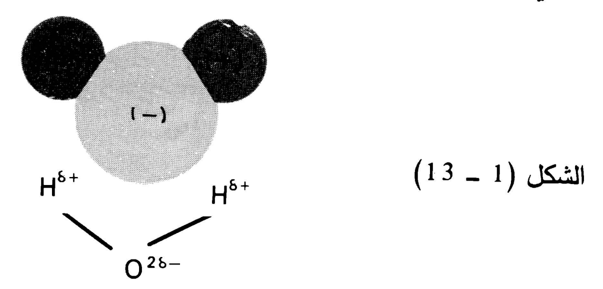
تشترك هاتان الذرتان بأربعة إلكترونات، غير أن ذرة الأوكسجين أقوى جذبا للالكترونات من ذرة الكربون. ونتيجة لذلك تتمتع منطقة ذرة الأوكسجين بزيد في الشحنة السالبة، وتتمتع منطقة ذرة الكربون بزيد في الشحنة الموجبة. وهكذا يمكن تمثيل هذا التوزع في الشحنة كما يلي :

$$:\dot{\ddot{O}}: :C: :\dot{\ddot{O}}:$$

وعلى الرغم من وجود مناطق زَيد الشحنة الموجبة، وزيد الشحنة السالبة في داخل جزيء ثنائي أوكسيد الكربون، فإن توزع المناطق يكون بحيث يتطابق مركز مجمع شحنة الجزيء السالبة مع مركز الشحنة الموجبة لأن ذرات الجزيء الثلاث تقع على طول خط مستقيم. ويكون جزيء ثنائي أوكسيد الكربون والحالة هذه غير قطبي.

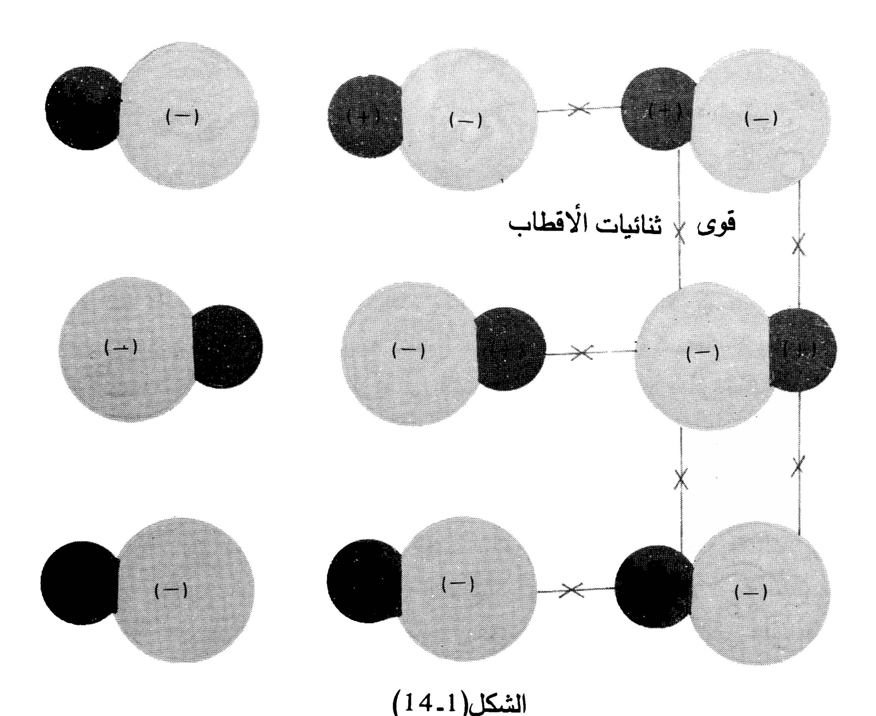
$$O^{\delta-} = C^{2\delta+} = O^{\delta-}$$

أما في جزيء الماء فلتوزع الشحنات أهمية خاصة. فالشكل (1 ـ 13) يمثل الصيغة البنيوية للجزيء حيث لا تقع الذرات الثلاث على خط مستقيم، مما يجعل للجزيء شكل زاوية. ولما كانت ذرة الأوكسجين أقوى جذبا للالكترونات من ذرتي الهيدروجين فإن منطقة ذرة الأوكسجين تتمتع بزيد في الشحنة السالبة، كما تتمتع منطقتا ذرتي الهيدروجين بزيد في الشحنة الموجبة، وبذلك يمكن تمثيل هذه المناطق بالصيغة البنيوية التي يريها الشكل. ويسبب الشكل الزاوي للجزيء توزعا في الشحنة لا تتطابق فيه المراكز الموجبة والسالبة مما يجعل جزيء الماء قطبيا.



الشكل (1 ـ 13)

إن الجزيئات القطبية ثنائيات قطب صغيرة جدا. وطبيعتها القطبية هذه تكون باعثا لقوة تماسك ما بين الجزيئات. وهذه القوة تعود إلى التجاذب ما بين المناطق الموجبة والسالبة الممثلة ترسيميا في الشكل (1 ـ 14).



الشكل(1-14)

التمثيل الترسيمي للقوى التي تعمل ما بين الجزيئات القطبية لكلوريد الهيدروجين الصلب، وفيه تمثل ذرات الهيدروجين بكرات صغيرة، فالمناطق السالبة في الجزيئ تجذب المناطق الموجبة في الجزيئات المجاورة

يطلق الاسم **قوة ثنائيات الأقطاب** DIPOLE FORCE على قوة التماسك التي تعمل ما بين الجزيئات القطبية، والناتجة من التجاذب المتبادل بين مناطق زَيْد الشحنة الموجبة، وزَيد الشحنة السالبة. تتغير مقادير القوى تغيرا واسعا، إلا أنها عموما قريبة من نطاق فاندرفالس.

1 ـ 12 الروابط الهيدروجينية

على الرغم من أننا لا نستطيع أن نناقش بالتفصيل قوى التماسك الكثيرة التي تعمل ما بين الجزيئات، إلا أن القوى التي تقود إلى الروابط الهيدروجينية تستحق اهتماما خاصا. إنها من القوى الرئيسية التي تعمل ما بين جزيئات الماء. **فالرابطة الهيدروجينية** HYDROGEN BOND تشير إلى القوة الضعيفة نسبيا ـ وان هي من الأهمية بمكان ـ التي تنشأ ما بين ذرات الهيدروجين في بعض الجزيئات وأزواج الالكترونات غير الرابطة NON BONDING في الجزيئات المجاورة. لننظر مثلا إلى عدة جزيئات من الماء قريبة بعضها من بعض :

H—Ö:···H—Ö:···H—Ö:···H—Ö:···H—Ö:···H—Ö:
│ │ │ │ │ │
H H H H H H
A B C D E F

تكون إحدى ذرتي هيدروجين الجزيء B (كما يرى من الشكل) أقرب إلى الالكترونات غير الرابطة في ذرة أوكسيجين الجزيء A. ويؤدي ذلك إلى قوة جاذبة ما بين ذرة هيدروجين الجزيء B والزوج الالكتروني غير الرابط على ذرة أوكسيجين الجزيء A، وتعود هذه القوة الجاذبة إلى كون ذرات الأوكسيجين أشد جذبا للالكترونات بكثير من ذرات الهيدروجين. ويقود ذلك إلى أن تصبح الالكترونات الرابطة بعيدة عن ذرات الهيدروجين، وبالتالي فإن ذرات الهيدروجين تكون أكثر إيجابية مما هي عادة. تعزز هذه الزيادة في الشحنة الموجبة على ذرات الهيدروجين قوة الجذب ما بينها وبين الأزواج الالكترونية غير الرابطة في ذرات الأوكسيجين في الجزيئات القريبة. فهذه القوة الجاذبة تربط جزيئات الماء بعضها إلى بعض.

وعموما تتشكل الروابط الهيدروجينية إذا ارتبطت ذرة الهيدروجين في الجزيء بذرة شديدة الجذب للالكترونات (شديدة الكهرسلبية Electronegativity) كالأوكسيجين ذي الزوج الالكتروني غير الرابط. هذه الذرات هي عادة ذرات الفلور والنيتروجين والأوكسيجين. ولا تبلغ الروابط الهيدروجينية من القوة ما تبلغه القوى الكهربائية الساكنة التي تعمل بين الأيونات، إلا أنها غالبا أقوى من قوى فاندرفالس. وقد تبين أن لها تأثيرا عميقا في خاصيات الكثير من المواد. فالتأثير الماسك في الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء مثلا هو **المسؤول عن كون الماء سائلا** في الشروط العادية وليس غازا.

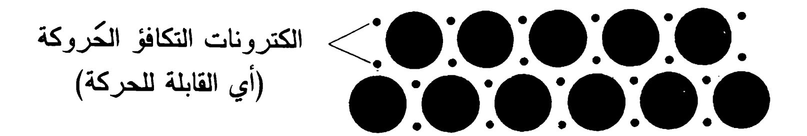
وهكذا تنجذب أيضا جزيئات الغول الايثيلي (الكحول الايثيلي) بعضها إلى بعض بروابط هيدروجينية :

```
H—O ········ H—O ········ H—O ········ H—O
   |            |            |            |
H—C—H       H—C—H       H—C—H       H—C—H
   |            |            |            |
H—C—H       H—C—H       H—C—H       H—C—H
   |            |            |            |
   H            H            H            H
```

فبسبب الروابط الهيدروجينية يكون الغول الاثيلي سائلا في الشروط العادية ولا يكون غازا، وتكون نقطة غليانه تقريبا أعلى بـ 100° م مما قد تكون لو لم تكن هناك روابط هيدروجينية.

1 ـ 13 الرابطة المعدنية METALLIC BOND

المعدن METAL مادة كالنحاس والفضة ذات بريق معدني، ومقدرة على نقل الكهرباء والحرارة بسهولة ويسر. توحي خاصيات المعادن ببنية تتضمن مجموعة كبيرة من الايونات الموجبة المرزومة بعضها إلى بعض على نحو متراص في «بحر» من الالكترونات. تحتوي هذه الايونات الموجبة على نوى ذرية تحيط بها جميع الالكترونات باستثناء الكترونات التكافؤ. وتبقى إلكترونات التكافؤ على نحو مهلهل جدا فلا تتواكب على نحو متراص مع أي ايون موجب محدد (الشكل 1 ـ 15).

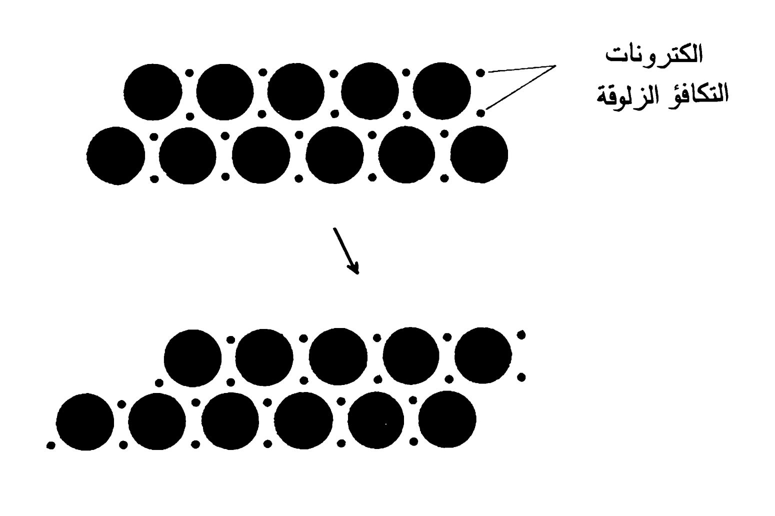


الشكل (1 ـ 15)

التمثيل الترسيمي لبنية معدن. إنها جوهريا مجموعة كبيرة من النوى الذرية الموجبة في «بحر» من الالكترونات

يطلق المصطلح رابطة معدنية على قوى التجاذب النهائية التي تعمل ما بين الكترونات التكافؤ والايونات الموجبة للمعادن. تشير نقاط غليان الصوديوم (892° م)، والفضة (2212° م)، والنحاس (2595° م) إلى القوة المرتفعة للروابط المعدنية. فالمعادن الشائعة أجسام صلبة في الشروط العادية باستثناء الزئبق السائل.

تفسر هذه الصورة لبنية المعادن سبب نقل المعادن للكهرباء بسهولة كبيرة. وما التيار الكهربائي إلا دفق الالكترونات خلال المعدن. وتكون إلكترونات التكافؤ الباقية على نحو مهلهل حرة في الاندفاع بمحاذاة الايونات الموجبة. كما يفسر مثال البحر الالكتروني سبب انثناء الأسلاك المعدنية، وتشكل الصفائح المعدنية دون أن تنكسر. فعند الانثناء تُجْبَرُ طبقات الايونات الموجبة على الاقتراب بعضها من بعض. ولكن الروابط المعدنية التي تمسك بين الايونات وإلكترونات التكافؤ الزلوقة تبقى سليمة لا يمسها أذى (الشكل 1 ـ 16).



الشكل (1 ـ 16)

تمثيل ترسيمي يُري كيف أن الروابط المعدنية تبقى سليمة عندما تنزاح طبقات النوى الموجبة. يستمر «بحر» إلكترونات التكافؤ السالبة ممسكا بالايونات الموجبة بعضها إلى بعض.

الحالة الغازية

تتألف الغازات كما سبق أن رأينا من جزيئات منفصلة بعضها عن بعض غاية الانفصال، وهي تتحرك حركة سريعة. وهكذا يعطي مزج غازين (أو أكثر) بأية نسبة كانت مزيجا منتظما انتظاما كاملا. ولا يمكن القيام بتعميم مماثل على السوائل، وذلك لأن جزيئات الغاز جزيئات منفصلة بعضها عن بعض بمسافات كبيرة نسبيا، وبإمكان هذه الجزيئات التكيف بسهولة ما بين جزيئات غاز آخر. يمكننا استخدام هذا النموذج الجزيئي في تفسير حقيقة انضغاط الغازات بسهولة ويسر. وما **الانضغاط** COMPRESSION إلا إجبار الجزيئات الغازية على الاقتراب بعضها من بعض.

ينتشر الغاز ليملأ أي وعاء يدخل فيه، وعندما يُفْلَتُ غاز ذو رائحة في غرفة ما سرعان ما يمكن كشفه في جميع أرجاء الغرفة. فالغازات تنتشر لأن جزيئاتها في حركة دائمة. زد على ذلك أن الجزيئات الغازية تصدم في أثناء حركتها العشوائية جدران الوعاء. وتفسر هذه الصدمات حقيقة أن الغازات تمارس ضغطا.

1 ـ 14 الضغط

يعرف الضغط بأنه القوة على وحدة السطح. فضغط غاز هو القوة التي يمارسها هذا الغاز على جدران الوعاء مقسومة على مساحة سطح الوعاء :

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة}}{\text{السطح}}$$

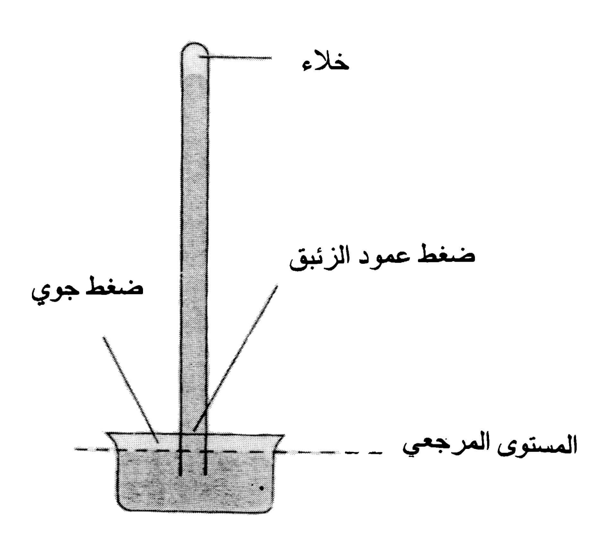
يقدر الضغط في النظام الدولي بوحدة تدعى **الباسكال** PASCAL (وتختصر بـ Pa,).

ويعرف الباسكال بأنه الضغط المكافىء لقوة قدرها نيوتن واحد تعمل في سطح قدره متر مربع واحد :

$$1\ \text{Pa} = \frac{1\ \text{N}}{1\ \text{m}^2} = \frac{1\ \text{Kg.m/s}^2}{1\ \text{m}^2} = 1\ \text{kg/m.s}^2$$

ومع ذلك يقيس الكيميائي الضغوط الغازية عادة بأن ينسبها إلى الضغط الجوي.

يستخدم مقياس الضغط الجوي BAROMETER لقياس الضغط الذي يمارسه الجو على سطح الأرض. وقد استنبط توريشلي TORRICELLI تلميذ غاليليو GALILEO أداة القياس هذه، وذلك بملء أنبوب ـ طوله التقريبي 850 مم ملحوم من أحد طرفيه ـ بالزئبق، وقلبه في وعاء مفتوح مملوء بالزئبق كما في الشكل (1 ـ 17). يهبط الزئبق في الأنبوب في هذا الوضع لكنه لا يخرج منه بأجمعه لأن ضغط الجو على سطح الزئبق في الوعاء يحمل عمود الزئبق في الأنبوب.



الشكل (1 ـ 17)
مقياس الضغط الجوي

فالفضاء الواقع فوق الزئبق في داخل الأنبوب هو تقريبا خلاء كامل. ونظرا لأن الزئبق ليس شديد التطاير في الدرجة العادية من الحرارة فلا يشغل هذا المجال إلا مقدار مهمل من أبخرته (أبخرة الزئبق). ولا يمارس هذا المقدار المهمل أي ضغط على السطح العلوي للزئبق في العمود. فالضغط داخل الأنبوب وفوق المستوى المرجعي المبين في الشكل السابق، ينتج من وزن عمود الزئبق وحده. وهو يساوي الضغط الجوي خارج الأنبوب وفوق المستوى المرجعي. وهكذا يستخدم ارتفاع الزئبق في الأنبوب بمثابة قياس للضغط الجوي. وما أن يرتفع الضغط الجوي حتى يعمل على دفع الزئبق إلى الأعلى في الأنبوب.

ولا تنس أن الضغط هو **قوة على وحدة السطح**، وسواء أكان للانبوب مقطع عرضي كبير أم صغير نسبيا فإن ضغطا جويا معطى يحمل الزئبق في الأنبوب إلى الارتفاع نفسه.

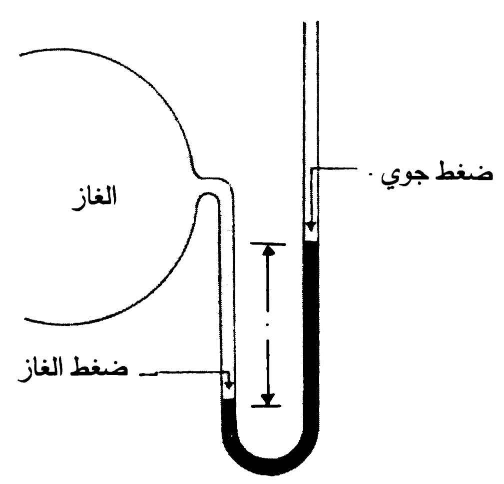
يتغير الضغط الجوي من يوم إلى آخر، ومن مكان إلى آخر. أما الضغط المتوسط عند سطح البحر فيحمل عمودا من الزئبق ارتفاعه 760 مم، يطلق على هذه القيمة الاسم 1 جو. ومع ذلك يعطى تعريف **الجو المعياري** STANDARD ATMOSPHERE بالباسكال :

1 جو = 101325 باسكال = 101،325 كيلو باسكال.

ويطلق على الضغط المكافىء لارتفاع 1 مم زئبق الاسم 1 تور TORR (نسبة إلى توريشلي)، وبالتالي :

1 جـــو = 760 تور

هذا وإن **مقياس الضغط** MANOMETER المستخدم لقياس ضغط عينة من غاز ليس سوى تقليد يحاكي مقياس الضغط الجوي. وهكذا يتألف مقياس الضغط المبين في الشكل (1 ـ 18) من أنبوب له شكل U يحتوي على زئبق. وقد فتحت إحدى ذراعيه على الجو، بحيث يمارس الجو ضغطه على الزئبق. وتوصل الذراع الأخرى بوعاء الغاز الذي يمارس ضغطا على الزئبق الموجود في هذه الذراع.



الفرق في ارتفاع مستويات الزئبق

الشكل (1 ـ 18)

نموذج لمقياس الضغط

إذا كانت العينة الغازية تعاني ضغطا يساوي الضغط الجوي فإن الزئبق يبلغ المستوى نفسه في ذراعي الأنبوب. إن ضغط الغاز في التجربة الموضحة في الشكل (1 ـ 18) يفوق

الضغط الجوي. فللحصول على ضغط الغاز (بميليمترات الزئبق) ينبغي إضافة الفرق في الارتفاع بين مستويي الزئبق من الذراعين إلى الضغط الجوي. وإذا كان ضغط الغاز أقل من الضغط الجوي، فإن الزئبق في الذراع اليسرى من مقياس الضغط المبين في الشكل السابق يبلغ مستوى أعلى من مستوى الزئبق في الذراع اليمنى، وعندئذ للحصول على ضغط الغاز ينبغي طرح الفرق في الارتفاع من الضغط الجوي.

1 ـ 15 قانون بويل*

درس روبرت بويل R. BOYLE عام 1662 العلاقة بين حجم عينة غازية وضغطها، فوجد أن زيادة الضغط على العينة الغازية يجعل حجمها ينقص نقصانا تناسبيا. فإذا تضاعف الضغط مرتين نقص الحجم إلى النصف. وإذا ازداد الضغط ثلاث مرات نقص الحجم إلى ثلث قيمته الأصلية. ونتيجة لذلك صاغ بويل القانون الذي يعرف باسمه (قانون بويل) بالعبارة التالية :

يتناسب حجم عينة غازية في درجة حرارة ثابتة عكسا مع الضغط الواقع عليها.

$$V \alpha \frac{1}{P}$$

ويمكن تغيير التناسب إلى مساواة بإدخال ثابت K :

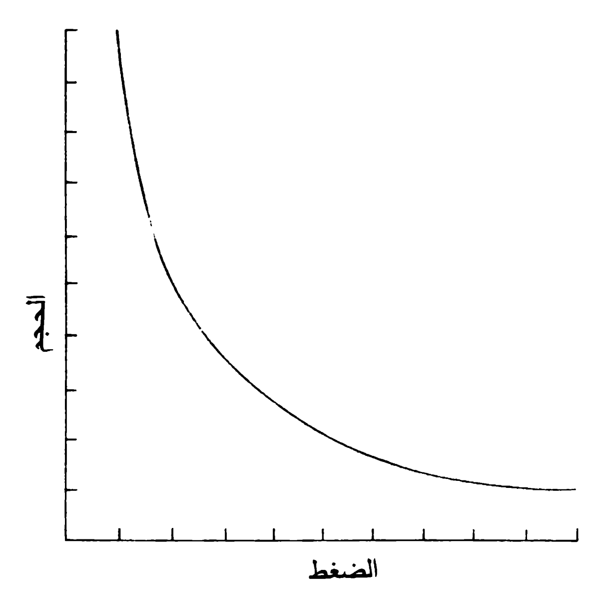
$$V = \frac{k}{P}$$

أو :

$$PV = k$$

تتوقف قيمة الثابت على مقدار العينة وعلى درجة حرارتها. وقد رسمت في الشكل (1 ـ 9) معطيات ضغط الغاز بدلالة حجمه (انظر الفقرة 1 ـ 18).

* يطلق الفرنسيون على هذا القانون اسم قانون مريوط MARIOTTE، لذلك يمكن تسميته قانون بويل ـ مريوط.



الشكل (1 ـ 19)
منحني حجم الغاز المثالي بدلالة ضغطه (قانون بويل)

يقاس حجم الغاز عادة باللترات، ويعرف اللتر بأنه دسيمتر مكعب (1 دسم^3 = 1000 سم^3). ولما كان اللتر يساوي 1000 مل فإن 1 مل = 1 سم^3.

تمرين (1 ـ 1) : تشغل عينة من غاز حجما قدره 360 مل تحت ضغط قدره 0،750 جوا، فإذا بقيت درجة حرارتها ثابتة فما هو الحجم الذي تشغله تحت ضغط 1،000 جوا ؟

الحل : نُجَدْوِل أولا معطيات المسألة :

الشروط الابتدائية V_1 = 360 مل P_1 = 0،750 جو
الشروط النهائية V_2 = ؟ م P_2 = 1،000 جو

بما أن درجة الحرارة ثابتة لذلك يطبق قانون بويل :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{0,750 \times 360}{1} = 270 \text{ ml}$$

1 ـ 16 قانون شارل

درس جاك شارل J. CHARLES في العام 1787 العلاقة بين حجم عينة من غاز وبين درجة حرارتها. وجاء جوزيف غاي لوساك J. GAY-LUSSAC في العام 1802 فوسَّع هذه الدراسة إلى حد بعيد.

من المعروف أن الغاز يتمدد عندما يسخن في ضغط ثابت؛ وتبين المعطيات التجريبية أن مقابل كل ارتفاع في درجة الحرارة قدره درجة مئوية واحدة (درجة سليوس واحدة) يزداد حجم الغاز بمقدار 1/273 من قيمته في الدرجة 0° م إذا بقي الضغط ثابتا.

فعينة من الغاز حجمها 273 مل في الدرجة 0° م تتمدد بمقدار 1/273 من حجمها المساوي 273 مل، أي بمقدار 1 مل لكل ارتفاع قدره درجة مئوية واحدة.

ففي الدرجة 1° م يغدو حجم العينة 274 مل.

وفي الدرجة 10° م يزداد حجمها حتى يبلغ 283 مل.

وفي الدرجة 273° م تتمدد العينة من 273 مل إلى 546 مل وهذا يعادل مثلي الحجم الأصلي.

وهكذا فإنه إذا كان V_o حجم عينة الغاز في الدرجة 0° م فإن $\frac{V_o}{273}$ هو مقدار تمدد العينة لكل درجة حرارة فوق 0° م فإذا كانت درجة الحرارة t (°م) فيكون الازدياد الكلي في الحجم t $\left(\frac{V_o}{273}\right)$ وبالتالي يعطى الحجم النهائي V في الدرجة t بالعلاقة :

$$V = V_o + \left(\frac{V_o}{273}\right) t$$

$$V = V_o \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$V = V_o \left(\frac{273 + t}{273}\right)$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة باستخدام سلم درجات الحرارة المطلقة الذي تقاس درجات حرارته بالكلفن.

يتم الحصول على قراءات كلفن (التي يشار إليها بـ T) بإضافة 273 إلى درجة الحرارة المئوية (التي يشار إليها بـ t).

$$T = t + 273$$

لاحظ أن درجات الحرارة المطلقة تعطى بالكلفن (الذي يختصر بـ K)، وليس بدرجات كلفن، لذلك لا تستخدم إشارة الدرجة في الاختصار.

وباستبدال T بالمقدار (273 + t) في المعادلة السابقة التي تربط الحجم بدرجة الحرارة نحصل على :

$$V = V_o \left(\frac{T}{273}\right) = \left(\frac{V_o}{273}\right) T$$

ولما كان V_o مقدارا ثابتا لعينة معطاة من غاز تحت ضغط ثابت فإن $\left(\frac{V_o}{273}\right)$ هو أيضا مقدار ثابت، وبالتالي : $V = KT$

ولما كانت القيمة العددية لثابت التناسب K تتوقف على مقدار العينة الغازية وعلى الضغط، **فإن حجم أية عينة من غاز يتناسب طردا مع درجة حرارتها المطلقة ABSOLUTE TEMPERATURE إذا ما بقي ضغطها ثابتا.** وما هذا التعميم إلا **قانون شارل.**

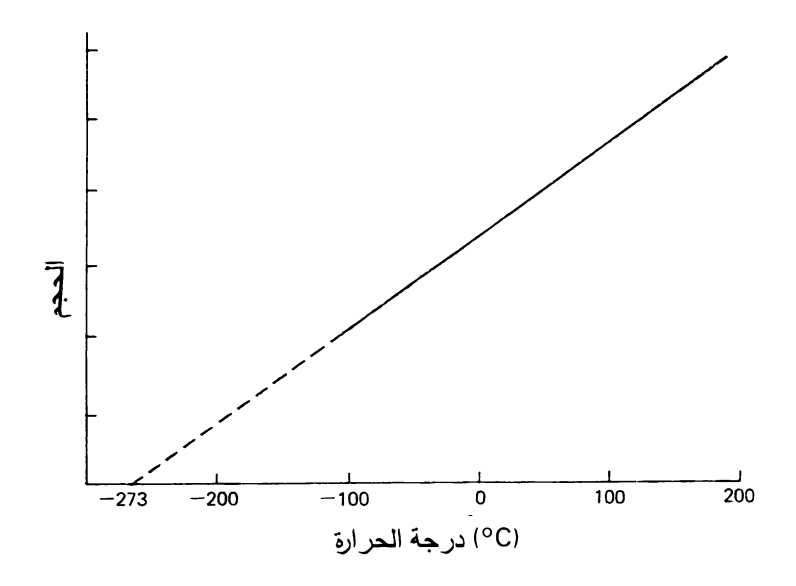
كان ويليام طومسون W. THOMSON (أو لورد كلفن LORD KELVIN) أول من اقترح سلم درجات الحرارة المطلقة في العام 1848. وقد سميت الوحدة باسمه أو بالأحرى بلقبه تخليدا له.

ينبغي على أي سلم قياس مطلق الاعتماد على نقطة الصفر التي تمثل الغياب التام للخاصية المقيسة. ففي سلالم من هذا النمط يستحيل وجود قيم سالبة. هكذا فإن الطول المعطى بالسنتمترات قياس مطلق نظرا لأن 0 سم يمثل الغياب الكلي للطول. ويمكن للمرء أن يقول بأن 10 سم هو ضعفا 5 سم لأنهما قياسان مطلقان.

أما سلم الدرجات المئوية فلا يُعد سلما مطلقا لأن نقطة الصفر فيه (0° م) هي نقطة تجمد الماء، لكنها ليست أخفض درجة حرارة ممكنة. لذلك هناك درجات حرارة مئوية سالبة. لكن مضاعفة درجة الحرارة المئوية في عينة من غاز لا تضاعف حجم العينة.

أما سلم كلفن فسلم مطلق، إن صفر كلفن (K O) هو أخفض درجة حرارة ممكنة، لذا فإن وجود درجات حرارة كلفن سالبة أمر مستحيل كاستحالة الأطوال السالبة أو الحجوم السالبة. لذلك يتضاعف حجم عينة من غاز بمضاعفة درجة حرارة كلفن لها.

إذا ما رسمنا حجم عينة من غاز بدلالة درجة حرارتها فإننا نحصل على خط مستقيم (انظر الشكل 1 ـ 20).



الشكل (1 ـ 20)
منحني الحجم بدلالة درجة الحرارة لغاز مثالي

لما كان الحجم متناسبا طردا مع درجة الحرارة المطلقة، فعلى حجم الغاز من الناحية النظرية أن يكون صفرا في الصفر المطلق. فبالتبريد تتسيل الغازات ثم تتصلب قبل وصولها إلى هذه الدرجة من الحرارة. ولا وجود لمادة في الحالة الغازية في درجة حرارة قريبة من الصفر المطلق. ومع ذلك يمكن مد الخط المستقيم إلى الحجم صفر. وهكذا فإن درجة الحرارة المئوية الموافقة لحجم صفر هي ـ 273،15° م. وبالتالي فإن **نقطة الصفر في سلم كلفن تنتقل إلى ـ 15، 273°م.**

وهكذا يمكن تحويل درجة الحرارة المئوية تحويلا دقيقا إلى كلفن بإضافة 273،15 إلى درجات الحرارة المئوية :

$$T = t + 273,15$$

وعند حل أغلب المسائل تُدوَّرُ هذه القيمة إلى 273 دون إدخال أي خطا مرموق.

تمرين (1 ـ 2) : إذا كان حجم عينة من غاز 79،5 مل في الدرجة 45° م فما هو الحجم الذي تشغله العينة في الدرجة 0° م إذا ما بقي ضغطها ثابتا ؟

الحـــل : لنُجَدْوِلَ معطيات المسألة، ونحول درجات الحرارة المئوية إلى درجات مطلقة(T) باستخدام العلاقة : $T = t + 273$.

الشروط الابتدائية $V_1 = 79{،}5$ مل، $t_1 = 45°$ م، $T_1 = 318$ K

الشروط النهائية V_2 = ؟ مل، t_2 = 0° م، T_2 = 273 K

وبالتالي بتطبيق العلاقة : $\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1}$ نجد أن $V_2 = \frac{273 \times 97{,}5}{318} = 68{,}2$ مل

1 ـ 17 قانون أمونتونس AMONTONS

لما كان ضغط غاز محصور في وعاء يزداد عند تسخين الغاز، فإن العلاقة الرياضية بين الضغط ودرجة الحرارة تشبه العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة. فضغط الغاز يتناسب طردا مع درجة الحرارة المطلقة عندما يكون الحجم ثابتا :

$$P \alpha T$$
$$P = KT$$

تتوقف قيمة K في هذا المقال على مقدار الغاز المعني وحجمه.

يطلق على هذا التعميم أحيانا اسم قانون امنتونس AMONTONS' LAW ففي العام 1703 صنع غيوم أمونتونس G. AMONTONS ميزان حرارة هوائي يعتمد على المبدا القائل ان ضغط الغاز هو قياس لدرجة حرارته.

تمرين (1 ـ 3) : إذا ملأنا وعاء حجمه 10،0 لترات بغاز تحت ضغط 2،00 جوا في الدرجة 0° م، ففي أية درجة حرارة يبلغ الضغط في داخل الوعاء 2،50 جوا ؟

الحـــــل : الشروط البدائية : V_1 = 10،0 ل : P_1 = 2،00 جو، T_1 = 273 K

الشروط النهائية : V_2 = 10،0 ل : P_2 = 2،50 جو، T_2 = ? K

يتناسب الضغط طردا مع درجة الحرارة المطلقة. فعلى درجة الحرارة ان تزداد كي يزداد الضغط الملاحظ، لذلك فإن :

$$T_2 = \frac{T_1 \times P_2}{P_1} = \frac{273 \times 2{,}50}{2{,}00} = 341\ K$$

وبتحويل الاجابة إلى السلم المئوي :

$$t = T - 273$$

نحصل على* :

$$t = 341\ K - 273\ K$$
$$t = 68^\circ C$$

---

* سيبذل أقصى الجهد لمنع الاشكال الذي قد ينشأ عن طريقه كتابة العلاقات الرياضية والقيم العددية في هذا الكتاب (والكتب الخمسة الأخرى في هذه المجموعة). فإذا كانت ثمة علاقة يعبر فيها عن الكميات بحروف =

1 ـ 18 قانون الغاز المثالي

يتناسب حجم الغاز في درجة حرارة وضغط ثابتين طردا مع عدد مولات الغاز المعني. إذ أنه من الواضح أن 1 مول من الغاز يشغل نصف الحجم الذي يشغله 2 مول عند تساوي درجتي حرارة العينتين وتساوي ضغطيها.

زد على ذلك أن حجم 1 مول من غاز ما، هو الحجم نفسه الذي يشغله 1 مول من أي غاز آخر إذا ما قيست الحجوم في درجة الحرارة والضغط نفسيهما (مبدأ أفوغادرو). فإذا كان n عدد مولات الغاز فإن :

$$V \alpha n$$

أو $V = K n$

وتتوقف القيمة العددية لثابت التناسب K على درجة حرارة الغاز وضغطه.

يمكن الحصول على معادلة عامة تربط الحجم ودرجة الحرارة والضغط وعدد المولات بدمج هذه العلاقة بعبارتي قانون بويل وقانون شارل ـ فالحجم يتناسب عكسا مع الضغط وطردا مع درجة الحرارة المطلقة وعدد المولات :

$$V \alpha \frac{1}{P} \quad , V \alpha T \, , V \alpha n$$

ومنه : $$V \alpha \left(\frac{1}{P} \right) (T)(n)$$

ويمكن تبديل التناسب إلى مساواة وذلك باستخدام ثابت يشار إليه في هذه الحالة بـ R :

$$V = R \left(\frac{1}{P} \right) (T)(n)$$

وبتغيير الترتيب نحصل على :

$$PV = n RT$$

تَمْتَثِلُ أغلب الغازات في الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط امتثالا جيدا للسلوك الذي تصفه هذه المعادلة. ومع ذلك يحدث انحراف تحت شروط متطرفة (الفقرة 1 ـ 25). يدعى الغاز الافتراضي الذي يتبع السلوك الذي تصفه المعادلة اتباعا دقيقا في جميع الشروط، **غازا مثاليا IDEAL GAS**. وكذلك تعرف المعادلة السابقة **بمعادلة الحالة للغاز المثالي.**

---

* أجنبية، كما هو الأمر في هذا التمرين، فعندئذ ستكون الكتابة من اليسار إلى اليمين، كما هو متبع في الكتب الأجنبية. أما إذا ورد الرمز أو القيمة في سياق الكلام فستكون الكتابة بالطريقة العربية المعهودة، أي من اليمين إلى اليسار. وهكذا فإن ثابت تأين حمض الاسيتيك مثلا هو $1{,}8 \times 10^{-5}$، أما أثناء حل مسألة تستخدم ذلك الثابت وتعتمد الرموز الأجنبية فسيكتب بالشكل $Ka = 1{,}8 \times 10^{-5}$

وقد تم الاصطلاح على تسمية درجة الحرارة 0°م (أي 273,15 K) والضغط 1 جو بدرجة الحرارة والضغط المعياريين STANDARD TEMPERATURE AND PRESSURE أو STP.

يساوي حجم المول الواحد من غاز مثالي في درجة الحرارة والضغط المعياريين (استنتاجا من القياسات التجريبية) 22،414 لترا.

يمكن استخدام المعطيات السابقة في إيجاد قيمة ثابت الغاز المثالي R. فمن معادلة الحالة بالنسبة إلى R نحصل على :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

وبتعويض معطيات الحجم المولي للغاز المثالي في درجة الحرارة والضغط المعياريين نحصل على :

الثابت R = (1 جو) (22،414 ل) / (1 مول) (273،15 كلفن) = 0،082056 لتر. جو / كلفن. مول

وعند استخدام قيمة R هذه ينبغي التعبير عن الحجم باللتر، وعن الضغط بالجو، وعن درجة الحرارة بالكلفن. ويبين الجدول (1 ـ 1) قيم R بوحدات أخرى.

قيمة الثابت R	الوحـــــدات
$8{،}2056 \times 10^{-2}$	لتر . جو / كلفن . مول
$8{،}3144 \times 10^{3}$	لتر . باسكال / كلفن . مول
8،3144	جول / كلفن . مول

الجدول (1 ـ 1) :

قيم ثابت الغاز المثالي بمختلف الوحدات

تساوي n في علاقة الغاز المثالي عدد مولات الغاز في العينة، أي كتلة العينة g مقسومة على الوزن الجزيئي للغاز M.

فإذا عُوِّضت n بـ $\frac{g}{M}$ في العلاقة PV = n RT نحصل على شكل آخر لمعادلة الحالة :

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right) RT$$

ويمكن استخدام هذا الشكل في حل الكثير من المسائل.

تمرين (1 ـ 4) : إذا علمت أن حجم عينة من غاز هو 462 مل في الدرجة 35° م وتحت ضغط 1،15 جوا فاحسب حجم العينة في الشرطين المعياريين من درجة الحرارة والضغط.

الحـــل : الشروط الابتدائية : V_1 = 462 مل ، T_1 = 308 K ، P_1 = 1,15 جو

الشروط النهائية : V_2 = ؟ مل ، T_2 = 273 K ، P_2 = 1,00 جو

بما أن كمية الغاز لم تتغير لذلك فإن :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

وبتبديل المعطيات السابقة :

$$\frac{1,15 x 462}{308} = \frac{1 x V_2}{273}$$

ومنه : V_2 = 473 مل.

تمرين (1 ـ 5) : في أي ضغط يشغل 0،250 مولا من N_2 الغازي حجما قدره 10،0 لترات في الدرجة 100° م ؟

الحـــل : V = 10،0 ل ، n = 0،250 مول ، T = 373 كلفن ، P = ؟ جو

تحل المسائل التي فيها مجموعة واحدة من الشروط المعطاة بسهولة ويسر بالتعويض في معادلة الحالة :

$$PV = n RT$$

$$P x 10,0 = 0,250 x 0,0821 x 373$$

ومنه : P = 0،766 جوا.

تمرين (1 ـ 6) : ما هو الحجم الذي يشغله 10،0 غ من CO_2 (غاز) في الدرجة 27° م وضغط 2،00 جوا ؟

الحـــل : يمكن حل المسألة بخطوة واحدة إذا عوضنا عن n بـ $\frac{g}{M}$ في معادلة الحالة، علما أن الوزن الجزيئي لـ CO_2 هو 44،0.

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right) RT$$

$$2,00 x V = \frac{10}{44,0} x 0,0821 x 300$$

ومنه : V = 2،80 لترا.

تمرين (1 ـ 7) : ما هي كثافة غاز NH_3 في الدرجة 100° م والضغط 1،15 جوا ؟

الحـــــل : تعرف كثافة الغاز بعدد الغرامات من الغاز في اللتر الواحد. وهكذا يمكن أن نجد الكثافة بتعويض V بقيمتها 1،00 ل. وحساب g علما أن الوزن الجزيئي لـ NH_3 هو 17،0.

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right) RT$$

$$1{,}15 \times 1 = \frac{g}{17{,}0} \times 0{,}0821 \times 373$$

ومنه : g = 0،638 غ

فالكثافة هي 0،638 غ/ل

تمرين (1 ـ 8) : (أ) يستخدم غاز سايكلوبروبان (حلقي البروبان) مخدرا عاما. فإذا كانت كثافة هذا الغاز 1،50 غ / لتر في الدرجة 50° م وتحت الضغط 0،948 جوا فما هو وزنه الجزيئي ؟

(ب) إذا كانت الصيغة الخِبْرِيَّة أو الأولية (أبسط صيغة) لسايكلو البروبان هي CH_2، فما هي صيغته الجزيئية ؟

الحـــــل : (أ) لما كانت الكثافة 1،50 غ/ ل، فإن 1،50 غ من الغاز يشغل 1،00 لترا في الشرطين المحددين.

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right) RT$$

$$0{,}948 \times 1{,}00 = \frac{1{,}50}{M} \times 0{,}0821 \times 323$$

ومنه : M = 42،0 غ / مول.

(ب) الوزن الصيغي للصيغة الخِبْرِيَّة CH_2 هو 14،0.

فإذا قسمنا الوزن الجزيئي على هذا الوزن الصيغي نحصل على :

$\frac{42{,}0}{14{,}0} = 3$ فالجزيء يحتوي والحالة هذه على عدد من الذرات يعادل ثلاثة أمثال ما هو موجود في الصيغة الخبرية. فالصيغة الجزيئية لسايكلو البروبان هي C_3H_6.

1 ـ 19 تفسير قوانين الغازات بالاعتماد على النظرية الحركية

تقدم النظرية الحركية للغازات نموذجًا لتفسير الانتظامية التي لوحظت في سلوك جميع الغازات. ففي العام 1738 فسر دانييل بِرْنولِي DANIEL BERNOULLI قانون بويل

مفترضا أن ضغط الغاز ينجم عن اصطدام جزيئات الغاز بجدران الوعاء. يشكل تفسير برتولي هذا أول وأبسط عبارة عن الجوانب الدالة على النظرية الحركية. وقد وُسّعت النظرية وتكاملت في منتصف القرن التاسع عشر طورها الكثير من العلماء، ومنهم بخاصة كرونيغ KRÖNIG وكلوزيوس CLAUSIUS ومكسويل MAXWELL وبولتزمان BOLTZMANN.

تتضمن النظرية الحركية للغازات المسلَّمات التالية :

1 ـ تتألف الغازات من جزيئات مفصولة بعضها عن بعض على نطاق واسع في الفضاء. والحجم الواقعي للجزيئات الفردية حجم مهمل إذا ما قورن بالحجم الكلي للغازات ككل. وتستعمل الكلمة جزيء MOLECULE هنا للاشارة إلى أصغر دقيقة من أي غاز، علما أن بعض الغازات (كالغازات النادرة مثلا) تتألف من ذرات غير متحدة.

2 ـ إن جزيئات الغاز في حركة دائمة وسريعة وعلى خط مستقيم، فهي تتصادم بعضها ببعض وبجدران الوعاء. وعلى الرغم من أن بالامكان انتقال الطاقة من جزيء إلى آخر في هذه التصادمات إلا أن الطاقة الحركية لا تضيع.

3 ـ تتوقف الطاقة الحركية الوسطى لجزيئات الغاز على درجة الحرارة وتزداد بازديادها. وتكون الطاقة الحركية الوسطى في جميع الغازات متماثلة إذا كانت هذه الغازات في درجة الحرارة نفسها.

4 ـ ان قوى التجاذب بين جزيئات الغاز قوى مهملة.

ويمكن اعتمادا على النظرية الحركية تفسير قوانين الغازات :

تفسير قانون بويل :

ينتج ضغط الغاز وفقا للنظرية الحركية من الاصدامات الجزيئية بجدران الوعاء. فإذا ازداد عدد الجزيئات في وحدة الحجم (التركيز الجزيئي) ازداد معه الضغط نتيجة لازدياد عدد الصدمات في واحدة الزمن. وإذا نقص حجم الغاز تجمهرت الجزيئات في حيز أصغر، وأدى ذلك إلى الارتفاع النسبي في التركيز الجزيئي والضغط.

تفسير قانوني شارل وأمونتونس :

يربط قانون شارل وقانون أمونتونس خاصيات الغازات بالتغيرات المتناسبة مع درجة الحرارة المطلقة. ففي الصفر المطلق تنعدم الطاقة الحركية للجزيئات نظريا، وتكون الجزيئات في حالة راحة. ولما كان حجم جزيئات الغاز المثالي مهملا فإن حجم الغاز المثالي في الصفر المطلق هو نظريا صفر.

وبازدياد درجة الحرارة تتحرك الجزيئات بسرع متزايدة فيغدو اصطدام جزيئات الغاز بجدران الوعاء أعنف وأكثر تواترا بالتدريج. ونتيجة لذلك يزداد الضغط وفق الطريقة التي وصفها قانون أمونتونس.

ويمكن الحفاظ على ضغط غاز يُسَخَّنُ إذا سمح للغاز بالتمدد. فالحجم المتزايد يحافظ على ضغط ثابت بإنقاصه عدد الصدمات التي تعانيها جدران الوعاء في فترة من الزمن. وبهذه الطريقة يعوض التناقص في تواتر الاصطدامات التزايد في شدتها. فقانون شارل يصف هذا الوضع.

1 ـ 20 قانون غاي لوساك في الحجوم المتحدة ومبدأ أفوغادرو

في عام 1808 نشر جوزيف غاي ـ لوساك J. GAY – LUSSAC نتائج تجاربه حول الغازات المتفاعلة مبينا أن هذه الغازات تتفاعل بعضها مع بعض وفق علاقة كمية محددة : فنسب كمية حجوم الغازات المتفاعلة والمقيسة في درجة حرارة وضغط ثابتين هي دوما اعداد تامة صغيرة. وقد أطلق على هذه النتيجة اسم **قانون غاي ـ لوساك في الحجوم المتحدة.**

وكان أحد التفاعلات التي درسها غاي ـ لوساك التفاعل الذي ينتج فيه غاز كلوريد الهيدروجين من غاز الهيدروجين وغاز الكلور. فإذا ما قيست حجوم جميع الغازات في درجة الحرارة والضغط نفسيهما فيكون :

1 حجم هيدروجين + 1 حجم كلور ⟵ 2 حجم كلوريد هيدروجين

مثلا :

10 ل هيدروجين + 10 ل كلور ⟵ 20 ل كلوريد هيدروجين.

ولم يكن غاي ـ لوساك يعرف صيغ هذه المواد، ولم يكتب تفاعلات كيماوية، ومع ذلك فقد حصل على النسبة الحجمية التي هي نسبة معاملات الغازات في المعادلة الكيماوية التالية *:

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)}$$

ولا يطبق القانون إلا على الغازات. أما حجوم الأجسام الصلبة والسائلة فلا يمكن معالجتها بهذه الطريقة.

وقد اقترح **أماديو أفوغادرو** AMADEO AVOGADRO عام 1811 تفسيرا لقانون الحجوم المتحدة. وأطلق على هذا التفسير اسم **مبدا أفوغادرو** AVOGADRO'S PRINCIPLE الذي ينص على ما يلي :

تحتوي حجوم متساوية من جميع الغازات في درجة الحرارة والضغط نفسيهما على العدد نفسه من الجزيئات **.

---

* يشير الحرف (g) إلى أن المادة موجودة في الحالة الغازية، والحرف (l) إلى أن المادة في الحالة السائلة، بينما (S) أو (C) إلى أن المادة موجودة في الحالة الصلبة أو البلورية.

** علما أن جزيء الغاز النادر يتألف من ذرة واحدة أو أن ذرة الغاز النادر هي في الوقت نفسه الجزيء.

وهكذا أظهرت معطيات غاي ـ لوساك أن حجوما متساوية من H_2 (غاز) و Cl_2 (غاز) تتفاعل فيما بينها. ولما كان التفاعل يتطلب أعدادا متساوية من جزيئات H_2 و Cl_2 فعلى حجم محدد من أي من الغازين أن يحتوي على العدد نفسه من الجزيئات. فحسب غاي ـ لوساك يساوي حجم غاز HCl الناتج ضعفي حجم غاز H_2 المستخدم. وتُري المعادلة أن عدد جزيئات HCl الناتجة يساوي مثلي عدد جزيئات H_2 المستخدمة. نستنتج من ذلك أن عدد جزيئات HCl في «حجم» ما يساوي العدد نفسه لجزيئات H_2 في الحجم المذكور. ويمكن إجراء المقارنة نفسها ما بين HCl و Cl_2.

ولا يحتاج الحجم الكلي للغازات المتفاعلة أن يكون مساويا لحجم الغازات الناتجة. وقد وضح غاي ـ لوساك هذه الحقيقة بأمثلة أخرى :

$$2\,CO_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2(g)}$$

وتكون النسبة الحجمية لهذا التفاعل :

2 حجم CO (غاز) + 1 حجم O_2 (غاز) ← 2 حجم CO_2 (غاز)

وتعطي المعادلة الكيماوية الأعداد النسبية للجزيئات الداخلة في التفاعل. فإذا أخذنا 2 س جزيئا من CO كان لدينا :

2 س جزيئا من CO + س جزيئا من O_2 ← 2 س جزيئا من CO_2

وبمقارنة هذه الأعداد نرى أن الحجم الواحد من أي من الغازات يحتوي على العدد نفسه من الجزيئات.

تمرين (1 ـ 9) : (أ) ما هو حجم غاز الأوكسيجين المطلوب لاحتراق 15,0 لترا من غاز الايثان C_2H_6 احتراقا كاملا إذا قيست جميع الغازات في درجة الحرارة والضغط نفسيهما ؟

(ب) ما هو حجم ثنائي أوكسيد الكربون الناتج ؟

الحـــل : نكتب أولا معادلة التفاعل :

$$2\,C_2H_{6(g)} + 7\,O_{2(g)} \longrightarrow 4\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(g)}$$

يتضح من معاملات Coefficients المواد الغازية المتفاعلة والناتجة أن C_2H_6 يتفاعل مع O_2 بنسبة 2 جزيء من الأول إلى 7 جزيئات من الثاني، أي أن حجما من الأول يتفاعل مع 3،5 حجما من الثاني. وبالتالي فإن حجم الأوكسجين اللازم للتفاعل مع 15 لترا من الايثان هو : 15 × 3،5 = 52،5 لترا.

وكذلك فإن حجم غاز CO_2 الناتج هو 15 × 2 = 30 لترا.

إن عكس مبدأ أڤوغادرو صحيح أيضا إذ أن اعدادا متساوية من جزيئات أي من غازين تشغل في الشروط نفسها من درجة الحرارة والضغط حجوما متساوية.

ولما كان المول من المادة يحتوي على $6،022 \times 10^{23}$ جزيئا (عدد أڤوغادرو) فعليه أن يشغل الحجم نفسه الذي يشغله مول من أي غاز آخر. ويساوي هذا الحجم في الشرطين[5]

المعياريين من درجة الحرارة والضغط 22،414 لترا، ويطلق عليه اسم **الحجم المولي للغاز في الشرطين المعياريين.**

ويمكن استخدام الحجم المولي للغاز في الشرطين المعياريين في حل بعض المسائل. كما يمكن القيام بمثل هذه الحسابات باستخدام معادلة الحالة :

$$PV = n\,RT$$

تمرين (1 ـ 10) : ما هي كثافة عاز الفلور F_2 في الشرطين المعياريين من الحرارة والضغط؟

الحــــل : الوزن الجزيئي لـF_2 هو 38،0.
ولما كان حجم المول من أي غاز يساوي في الشرطين المعياريين من درجة الحرارة والضغط 22،4 لترا فإن :
1 مول F_2 = 22،4 لترا F_2 .
وبالتالي : $\frac{38}{22{،}4} = 1{،}70$ غ F_2/لتر

1 ـ 21 استعمال مبدا أڤوغادرو في تعيين الأوزان الذرية والجزيئية

كاد النسيان يلف مبدأ أفوغادرو بعد عرضه في العام 1811. وكان ستانيسلاو كانيزارو STANISLAO CANNIZARO أول من فهم المعنى الكامل لهذا المبدأ، كما كان وراء قبوله عالميا (1858 ـ 1864) بعد موت أڤوغادرو.

كان كانيزارو أول من استخدم كثافات الغازات في تعيين الأوزان الذرية والجزيئية. وقد اعتمد الهيدروجين في سلم الأوزان الذرية الذي وضعه، وأعطى ذرة الهيدروجين الوزن الذري 1، فكان الوزن الجزيئي لـ H_2 والحالة هذه مساويا 2.

وقد وجد كانيزارو أن كثافة غاز ثنائي أوكسيد الكربون في أية درجة حرارة وضغط ثابتين تساوي تقريبا 22 ضعفا من كثافة غاز الهيدروجين.

وبعبارة أخرى تساوي كتلة اللتر الواحد من ثنائي أوكسيد الكربون 22 ضعفا كتلة لترة من غاز الهيدروجين.

فعدد الجزيئات الموجودة في لتر واحد من ثنائي أوكسيد الكربون ـ حسب مبدأ أڤوغادرو ـ يساوي عدد الجزيئات نفسه الموجود في لتر من الهيدروجين. وهكذا فإن كتلة جزيء من ثنائي أوكسيد الكربون ينبغي أن تعادل 22 ضعفا من كتلة جزيء الهيدروجين.

ونظرا لأن الوزن الجزيئي لـ H_2 قد وضع مساويا إلى 2، فقد حدد الوزن الجزيئي لثنائي أوكسيد الكربون بالمقدار 22×2 أو 44.

كما يمكن استخدام مبدا أڤوغادرو في تعيين الأوزان الجزيئية بطريقة مختلفة اختلافا طفيفا : لما كان حجم المول من أي غاز كان يساوي في الشرطين المعياريين 22،4 لترا، فإن الوزن الجزيئي للغاز هو الكتلة بالغرامات لـ 22،4 لترا من الغاز في الشرطين المعياريين، ويكون الانحراف عن القيمة المثالية في أغلب الغازات أقل من 1 % .

وقد بين أڤوغادرو أيضا أن من الممكن استخدام معطيات هذا النمط في تحديد الأوزان الذرية : بما أن ثنائي أوكسيد الكربون يحتوي على 27،3 % كربون، فإن الوزن الجزيئي الواحد من ثنائي أوكسيد الكربون (44) ينبغي أن يحتوي على 0،273 × 44 أو 12 واحدة من الكربون، فعلى هذه القيمة أن تمثل اما الوزن الذري للكربون أو مضاعفا عدديا كاملا للوزن الذري. وعلى عدد ذرات الكربون في جزيء المركب الكربوني أن يكون عددا تاما.

وقد لخصت في الجدول (1 ـ 2) معطيات مماثلة لمركبات كربونية غازية أخرى.

المركب	الوزن الجزيئي	% كربون	كتلة الكربون في مول (غ)
ثنائي أوكسيد الكربون	44	27،3	12
السيانوجين	52	46،2	24
الايثان	30	80،0	24
سيانيد الهيدروجين	27	44،4	12
الميثان	16	75،0	12
البروبان	44	81،8	36

الجدول (1 ـ 2) : تركيب بعض المركبات الكربونية

يلاحظ أن أصغر مقدار من الكربون موجود في الوزن الجزيئي لأي مركب في القائمة هو 12، وان جميع القيم الأخرى هي من اضعاف الـ 12 ولذلك فقد عيّن للكربون وزن ذري قدره 12. ويفترض أن المركبات الواردة في الجدول (1 ـ 2) تحتوي على 1، 2، 2، 1، 1، 3 ذرات كربون على الترتيب. يعود الفضل إلى كانيزارو أيضا في **التفريق بين الذرة والجزيء** لأول مرة في تاريخ الكيمياء. وقد اعتمد كانيزارو في ذلك على مبدا أڤوغادرو. ففي تفاعل غازي الهيدروجين والكلور يتفاعل هذان الغازان بنسبة حجم من الأول إلى حجم من الثاني وينشأ عن ذلك حجمان من غاز كلوريد الهيدروجين :

حجم من غاز الهيدروجين + حجم من غاز الكلور ⟵ حجمين من غاز كلوريد الهيدروجين

فبما أن حجوما متساوية من غازات مختلفة تحوي نفس العدد من الجزيئات لذلك فإن العلاقة

الحجمية السابقة تعنى :

(س) جزيء من غاز الهيدروجين + (س) جزيء من غاز الكلور ← (2 س) جزيء من غاز كلوريد الهيدروجين

ولا يمكن أن يحصل ذلك إلا إذا انقسم جزيء الهيدروجين (وكذلك جزيء الكلور) إلى قسيمتين أثناء هذا التفاعل وذلك كي يتشكل جزيئان من غاز كلوريد الهيدروجين. وقد استنتج كانيزارو من ذلك أن جزيء الهيدروجين ينقسم إلى ذرتين في أثناء التفاعل. وبمعنى آخر فإن الهيدروجين الذي يوجد في الحالة الحرة على شكل جزيء يمكن أن ينقسم إلى ذرتين في أثناء التفاعل الكيماوي.

1 ـ 22 العلاقات الكمية الكيماوية والحجوم الغازية

يمكن أن تتناول مسائل الغازات علاقات كمية معينة بين حجوم الغازات وكميات المواد المتفاعلة والناتجة. وهكذا يستخدم قانون غاي ـ لوساك للحجوم الاتحادية في حل المسائل التي تتناول حجوم غازين (انظر الفقرة 1 ـ 20). وهذه أمثلة على هذا النمط من المسائل.

تمرين (1 ـ 10) : كم عدد اللترات من غاز CO، مقيسة في الشرطين المعياريين، يلزم لاختزال 1،00 كغ من Fe_2O_3 الصلب؟ علما أن المعادلة الكيماوية للتفاعل هي :

$$Fe_2O_{3(s)} + 3\,CO_{(g)} \longrightarrow 2\,Fe_{(s)} + 3\,CO_{2(g)}$$

الحــــل : نرى من المعادلة الكيماوية أن :

1 مول Fe_2O_3 يحتاج إلى 3 مول CO

وبما أن :

مول Fe_2O_3 = 159،6 غ Fe_2O_3

و 1 مول CO = 22،4 ل CO (في الشرطين المعياريين)

لذلك :

عدد لترات CO الضرورية للاختزال : $\frac{1000}{159{،}6} \times 22{،}4 = 421$ ل وذلك في الشرطين المعياريين.

تمرين (1 ـ 11) : يسخن 0،400 غ من عينة من أزيد الصوديوم $Na\,N_3$ الصلب فتتفكك وفق المعادلة :

$$2\,Na\,N_3 \longrightarrow 2\,Na + 3\,N_2$$

ما هو حجم غاز N_2 الناتج مقيسا في الدرجة 25° م و 0،980 جوا ؟

الحـــل : لنحسب أولا عدد مولات $N_{2(g)}$ التي ينتجها التفاعل. فنجد من التفاعل الكيماوي أن :

2 مول $Na\,N_3$ يعطيان 3 مول N_2

وبما أن :

1 مول $Na\,N_3$ = 65،0 غ $Na\,N_3$

إذن :

عدد مولات N_2 الناتجة : $\frac{0{،}4}{65{،}0} \times \frac{3}{2} = 0{،}00923$

ونحصل على حجم غاز N_2 باستخدام معادلة الحالة :

$$PV = n\,RT$$

$$0{,}980 \times V = 0{,}00923 \times 0{,}0821 \times 298$$

ومنه $V = 0{،}230$ لترا

1 ـ 23 قانون الضغوط الجزئية لدالتون

كثيرا ما يكون سلوك مزيج من غازات لا تتفاعل فيما بينها من الأهمية بمكان. فالضغط الذي يطبقه أحد مكونات مزيج كهذا هو ما ندعوه الضغط الجزئي لهذا المكون.

ينص **قانون الضغوط الجزئية لدالتون** (1801) على أن الضغط الكلي لمزيج من غازات لا تتفاعل فيما بينها يساوي مجموع الضغوط الجزئية لجميع الغازات الحاضرة. فإذا رمزنا للضغط الكلي بـ $P_{\text{كلي}}$ وللضغوط الجزئية بـ P_A , P_B , P_C .... كان لدينا :

$$P_{\text{كلي}} = P_A + P_B + P_C + \ldots.$$

لنفترض أننا مزجنا لترا واحدا من غاز A ضغطه 0،2 جوا، ولترا واحدا من غاز B ضغطه 0،4 جوا، وجعلنا الحجم النهائي لترا واحدا وكانت درجة الحرارة ثابتة فسيكون ضغط المزيج 0،6 جوا.

فوفق النظرية الحركية تتمتع جزيئات الغاز A بالطاقة الحركية الوسطى نفسها التي تتمتع بها جزيئات الغاز B وذلك لأن الغازين في درجة الحرارة نفسها.

زد على ذلك أن النظرية الحركية تفترض أن الجزيئات الغازية لا تجذب بعضها بعضا إذا كانت لا تتفاعل كيماويا، فمزج غازين أو أكثر لا يغير الطاقة الحركية الوسطى لأي منها، **ويمارس كل غاز من الغازات الضغط نفسه الذي يمارسه فيما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود في الوعاء.**

إذا مزجنا n_A مولا من الغاز A و n_B مولا من الغاز B فيكون العدد الكلي لمولات الغاز في المزيج $(n_A + n_B)$. ويُطلقُ على نسبة عدد مولات A إلى العدد الكلي للمولات الحاضرة اسم **الكسر المولي** MOLE FRACTION لـ A أو X_A :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{كلي}}}$$

يعطي الكسر المولي لـ A كسر الضغط الكلي العائد إلى الغاز A، ويكون الضغط الجزئي لـ A نتيجة لذلك مساويا :

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B}\right) P_{\text{كلي}} = X_A P_{\text{كلي}}$$

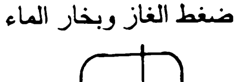
ويلاحظ أن مجموع الكسرين الموليين يساوي الواحد.

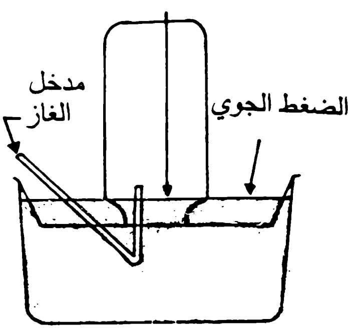
$$X_A + X_B = 1$$

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1$$

لنفترض أن مزيجا يحتوي على مول واحد من Aو 4 مولات من B فيكون العدد الكلي للمولات خمسة، ويكون الكسر المولي لـ A خُمسا واحدا، ويكون الكسر المولي لـ B هو أربعة أخماس، لذلك يكون الضغط الجزئي لـ A خُمس الضغط الكلي، ويكون الضغط الجزئي لـ B أربعة أخماس الضغط الكلي.

كثيرا ما يجمع الغاز المنطلق خلال التجربة المخبرية فوق الماء إذا لم يكن الغاز شديد الانحلال في الماء، وذلك بإمرار الغاز في قارورة مقلوبة ملئت بالماء، فيزيح هذا الغاز الماء ممتزجا ببخار الماء. ويكون الضغط الكلي للمزيج مساويا مجموع الضغطين الجزئيين للغاز ولبخار الماء. فالضغط الكلي في الشكل (1 ـ 21) يساوي إلى الضغط الجوي نظرا لأن الماء يقف عند المستوى نفسه في داخل القارورة كما في خارجها، ويحسب ضغط الغاز الجاف بطرح ضغط بخار الماء في درجة حرارة التجربة (انظر الجدول 1 ـ 3) من الضغط الجوي.





المخطط الترسيمي لجمع الغاز فوق الماء.

تمرين (1 ـ 12) : يجمع 370 مل من عينة من الأوكسيجين فوق الماء في الدرجة 23° م وتحت ضغط 0،992 جوا. ما هو الحجم الذي قد تشغله العينة وهي جافة في الشرطين المعياريين ؟

الحــــل : يساوي ضغط بخار الماء في الدرجة 23° م المقدار 0،0277 جوا (انظر الجدول 1 ـ 3)، وبالتالي يكون الضغط البدائي للأوكسيجين :

0،992 جوا ـ 0،028 جوا = 0،964 جوا

إذا :

الشروط الابتدائية : V = 370 مل، P = 0،964 جو ،T = 296 كلڤن

الشروط النهائية : V = ؟ مل، P = 1،000 جو ،T = 273 كلڤن

$$\text{حجم الأوكسيجين} = 370\ \text{مل}\left(\frac{0{،}964\ \text{جو}}{1{،}000\ \text{جو}}\right)\left(\frac{273\ \text{كلڤن}}{296\ \text{كلڤن}}\right) = 329\ \text{مل}$$

تمرين (1 ـ 13) : إذا علمت أن لمزيج من 40،0 غ من الأوكسيجين و 40،0 غ من الهليوم ضغطا كليا قدره 0،900 جوا، فما هو الضغط الجزئي للأوكسيجين؟

الحــــل : الوزن الجزيئي لـ O_2 هو 32،0

فـ 40 غ من O_2 تمثل $\frac{40{،}0}{32{،}0} = 1{،}25$ مولا من O_2 وبما أن الهليوم غاز أحادي الذرة، ووزنه الذري 4،00 فإن المزيج يحتوي على :

$\frac{40{،}0}{4{،}0} = 10{،}0$ مولا من H_2.

وبالتالي :

$$X_{O_2} = \frac{1{،}25\ \text{مول}}{(10{،}0 + 1{،}25)\ \text{مول}} = \frac{1{،}25\ \text{مول}}{11{،}25\ \text{مول}} = 0{،}112$$

فالضغط الجزئي للـ O_2 هو :

$$P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{\text{كلي}}$$

P_{O_2} = (0،112) (0،900 جو)

أي أن : P_{O_2} = 0،101 جوا.

درجة الحرارة (° م)	الضغط (جو)	الضغط (تور)
0	0.0060	4.6
1	0.0065	4.9
2	0.0070	5.3
3	0.0075	5.7
4	0.0080	6.1
5	0.0086	6.5
6	0.0092	7.0
7	0.0099	7.5
8	0.0106	8.0
9	0.0113	8.6
10	0.0121	9.2
11	0.0130	9.8
12	0.0138	10.5
13	0.0148	11.2
14	0.0158	12.0
15	0.0168	12.8
16	0.0179	13.6
17	0.0191	14.5
18	0.0204	15.5
19	0.0217	16.5
20	0.0231	17.5
21	0.0245	18.7
22	0.0261	19.8
23	0.0277	21.1
24	0.0294	22.4
25	0.0313	23.8
26	0.0332	25.2
27	0.0352	26.7
28	0.0373	28.3
29	0.0395	30.0
30	0.0419	31.8
31	0.0443	33.7
32	0.0470	35.7
33	0.0496	37.7
34	0.0525	39.9
35	0.0555	42.2
40	0.0728	55.3
45	0.0946	71.9
50	0.122	92.5
55	0.155	118.0
60	0.197	149.4
65	0.247	187.5
70	0.308	233.7
75	0.380	289.1
80	0.467	355.1
85	0.571	433.6
90	0.692	525.8
95	0.834	633.9
100	1.000	760.0
105	1.192	906.1

الجدول (1 ـ 3)

ضغط بخار الماء في درجات مختلفة من الحرارة

1 ـ 24 قانون غراهام في الانتشار

تتحرك دقائق أي غاز بسرعة كبيرة داخل الفراغ الذي يحتله الغاز. وتتوقف هذه السرعة على درجة الحرارة والوزن الجزيئي للغاز. وكما رأينا (1 ـ 9) فإن دقائق الغاز لا تتحرك جميعا بالسرعة ذاتها. فهنالك سرعة وسطية تبلغ مثلا حوالي $1{،}84 \times 10^3$ م/ث بالنسبة لجزيء الهيدروجين في درجة حرارة الصفر المئوية. وبالطبع فإن ثمة جزيئات تتحرك بسرعة أكبر أو أقل من هذه السرعة الوسطية وبمعنى آخر فإن السرع المختلفة تتوزع على دقائق الغاز وفق منحنى التوزع الطبيعي Normal Distribution Curve.

لنفترض الآن تجاور عينتين من غازين A و B على انفصال في وعاءين متطابقين في الشروط نفسها من درجة الحرارة والضغط. تنص النظرية الحركية للغازات على أن الغازات تتمتع في درجة الحرارة نفسها بالطاقة الحركية الوسطى نفسها. فالطاقة الحركية الوسطى لجزيئات الغاز A، أي (KE_A) تساوي الطاقة الحركية الوسطى لجزيئات الغاز B أي (KE_B)

$$KE_A = KE_B$$

ولما كانت الطاقة الحركية للجسم الذي كتلته m والذي يتحرك على خط مستقيم بسرعة ثابتة u هي :

$$KE = \frac{1}{2} mu^2$$

فإن :

$$KE_A = \frac{1}{2} m_A u_A^2$$

و

$$KE_B = \frac{1}{2} m_B u_B^2$$

لكن جزيئات الغاز A (أو الغاز B) لا تتحرك جميعها بالسرعة نفسها، فالرمز u_A (وكذلك u_B) يمثل سرعة الجزيء ذي الطاقة الحركية الوسطى. وبما أن :

$$KE_A = KE_B$$

$$\frac{1}{2} m_A u_A^2 = \frac{1}{2} m_B u_B^2$$

$$m_A u_A^2 = m_B u_B^2$$

فإننا نحصل بتغيير ترتيب المعادلة على :

$$\frac{u_A^2}{u_B^2} = \frac{m_B}{m_A}$$

وبأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة نحصل على :

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

ولما كانت نسبة الكتلتين الجزيئيتين $\frac{m_B}{m_A}$ هي نفسها نسبة الوزنين الجزيئيين $\frac{M_A}{M_B}$ فإن :

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

لنفترض الآن أن في كل من الوعائين ثقبا مطابقا للآخر في منتهى الصغر، وأن جزيئات كل من الغازين تفلت من خلال الثقب الخاص بها. يطلق على هذا الاجراء اسم الاندفاق★ الجزيئي MOLECULAR EFFUSION، فسرعة الاندفاق هي السرعة التي تصطدم بها الجزيئات بالثقب، وهي تتناسب مع السرعة الجزيئية u. فالجزيئات السريعة الحركة تفوق في سرعتها الجزيئات البطيئة الحركة. لذلك تكون النسبة $\frac{u_A}{u_B}$ هي نفسها نسبة سرعتي الاندفاق EFFUSION RATES $\frac{r_A}{r_B}$

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

وما هذه المعادلة إلا عبارة **قانون غراهام في الاندفاق**، وهو ينطبق أيضا على انتشار الغازات. وقد توصل إلى هذا القانون توماس غراهام تجريبيا عام 1846.

ويمكن التعبير عن هذه العلاقة بدلالة **الكثافات الغازية**. فبما أن الكثافة هي كتلة وحدة الحجم لذلك يعبر عن الكثافة الغازية عادة بالغرام/لتر. ويمكن إيجاد كثافة الغاز A (d_A) بقسمة كتلة مول منه (وزن جزيء غرامي M_A) على الحجم الذي يشغله هذا المول (والذي نشير إليه بالرمز V_m)، أي :

$$d_A = \frac{M_A}{V_m}$$

ولما كان المول من الغاز يشغل الحجم نفسه الذي يشغله مول من أي غاز آخر إذا ما ثبتت درجة الحرارة والضغط فإن :

$$d_B = \frac{M_B}{V_m}$$

★ يندفق الغاز عبر الثقوب والمساحات ولكنه ينتشر Diffusion في الفضاء عبر الحركة العشوائية لجزيئاته.

وإذا قسمنا الصورة والمخرج (أو البسط والمقام) في الكسر $\frac{M_B}{M_A}$ على V_m فإننا نحصل على :

$$\frac{M_B}{M_A} = \frac{M_B/V_m}{M_A/V_m} = \frac{d_B}{d_A}$$

وبتعويض $\frac{M_B}{M_A}$ بـ $\frac{d_B}{d_A}$ في معادلة قانون غراهام نحصل على :

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

ولا يدعو إلى الدهشة أن نجد أن أخف الجزيئين (والذي يتمتع بالطاقة الحركية نفسها التي للجزيء الآخر) ينتشر (أو يتدفق) بسرعة أكبر من سرعة انتشار الجزيء الأثقل (لاحظ العلاقة العكسية). وبما أن الوزن الجزيئي لـ O_2 هو 32 والوزن الجزيئي لـ H_2 هو 2 فإننا نحصل بالتعويض في العلاقة :

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}}$$

على :

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أي أن الهيدروجين ينتشر بسرعة تعادل أربعة أضعاف سرعة انتشار الأوكسيجين .

تمرين (1 ـ 14) : ما هو الوزن الجزيئي لغاز X إذا انتشر بسرعة تعادل 0،876 سرعة انتشار غاز النيتروجين N_2 ؟

الحـــــل : تساوي نسبة سرعة انتشار الغاز X إلى سرعة انتشار الغاز N_2 :

$$\frac{r_x}{r_{N_2}} = 0{,}876$$

وبما أن الوزن الجزيئي لـ N_2 هو 28،0 فإننا نعوض في العلاقة :

$$\sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_x}} = \frac{r_x}{V_{N_2}}$$

فنحصل على :

$$\sqrt{\frac{28{,}0}{M_x}} = 0{,}876$$

وبتربيع طرفي المعادلة والحل نحصل على :

$$\frac{28,0}{M_x} = 0,767$$

$$M_x = \frac{28,0}{0,767} = 36,5$$

1 ـ 25 الغازات الحقيقية

تصف قوانين الغازات سلوك الغاز المثالي أو الكامل، أي الغاز الذي تُعرِّفُه النظرية الحركية. وفي الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط تتبع الغازات الحقيقية قوانين الغاز المثالي إلى حد بعيد جدا، لكنها مع ذلك تشذ عن هذه القوانين في درجات الحرارة المنخفضة أو في الضغوط المرتفعة. وينحرف سلوك الغازات الحقيقية عن سلوك الغازات المثالية لسببين :

1 ـ تفترض النظرية الحركية أن ليس هناك قوى جاذبة بين الجزيئات الغازية، مع أن بالامكان تسييل جميع الغازات مما يدل على وجود هذه التجاذبات. فالتجاذبات ما بين الجزيئية INTERMOLECULAR هي التي تجعل الجزيئات تتماسك في الحالة السائلة.

تتحرك الجزيئات الغازية في درجات الحرارة المرتفعة حركة سريعة إلى درجة لا يكون فيها لقوى التجاذب بين الجزيئات إلا تأثير ضئيل، لكنها تتحرك في درجات الحرارة المنخفضة حركة بطيئة تتمكن معها قوى التجاذب من تقريب الجزيئات بعضها إلى بعض بحيث يكون الحجم الملحوظ في درجات الحرارة المنخفضة أقل مما يتوقعه قانون الغازات المثالية.

2 ـ تفترض النظرية الحركية أن الجزيئات الغازية هي نقاط في الفضاء، وأن الحجم الفعلي لجزيئات الغاز ليس بذي شأن، لذلك يكون حجم الغاز المثالي معدوما في درجة الصفر المطلق، وهي درجة الحرارة التي تقف فيها الحركة الجزيئية. ومن الطبيعي ألا تكون للغازات الحقيقية حجوم جزيئية معدومة. فعندما يزداد الضغط ينقص الفضاء ما بين الجزيئات، إلا أن حجم الجزيئات نفسها لا يمكن أن يتبدل. ولا يستطيع الجزيء الغازي أن يتحرك خلال حجم الوعاء بأجمعه نظرا لوجود الجزيئات الأخرى. ويمكن أن نحصل على الحجم الذي يمكن للجزيئات أن تتحرك فيه بأن نطرح من الحجم الكلي مقدارا يدعى **الحجم المستبعد** EXCLUDED VOLUME.

وفي الضغوط التي تصل إلى عدة أجواء تكون الجزيئات الغازية بعيدة بعضها عن بعض، ويكون الفضاء الحر ما بين الجزيئات كبيرا نسبيا. فإذا أهملنا الحجم المستبعد فلن نكون قد أدخلنا خطا كبيرا. أما الضغوط المرتفعة فتكون الجزيئات قريبة بعضها من بعض، وعندئذ لا يعد الحجم المستبعد مهملا بالمقارنة مع الحجم الكلي.

عدل جوهانز فاندرفالس في العام 1873 معادلة الحالة للغاز المثالي ليجعلها تأخذ هذين الفعلين بعين الاعتبار. وتوصل لنتيجة لذلك إلى ما عرف بعدئذ بمعادلة فاندرفالس :

$$(P + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

تحدد القيم العددية للثابتين a و b لكل غاز بالتجربة. ويعطي الجدول (1 ـ 4) بعض قيمها النموذجية :

	a (لتر ^{2} جو/مول^2)	b (لتـــر/مـــــول)
H_2	0,244	0,0266
H_e	0,0341	0,0237
N_2	1,39	0,0391
O_2	1,36	0,0318
Cl_2	6,49	0,0562
NH_3	4,17	0,0371
CO	1,49	0,0399
CO_2	3,59	0,0427

الجدول (1 ـ 4) : ثابتا فاندرفالس

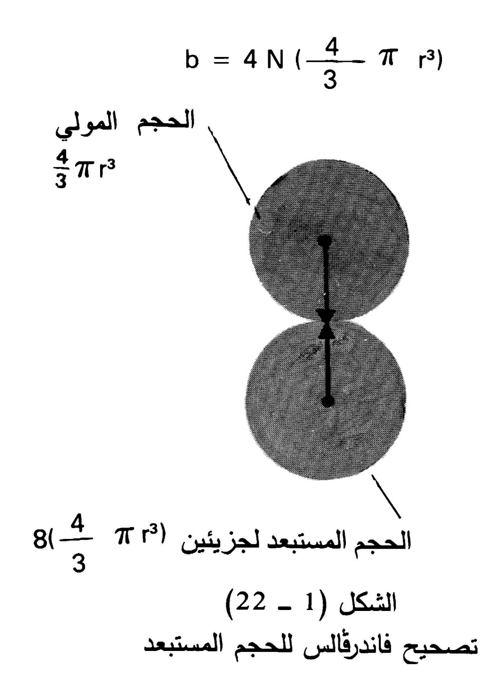
لقد جاءت إضافة الحد n^2a/V^2 إلى الضغط المقيس P لتصحيح قوى التجاذب ما بين الجزيئية. فالضغط ينتج من اصطدام جزيئات الغاز بجدران الوعاء. ولو لم يكن الجزيء يُجْذَب إلى الخلف من قبل الجزيئات الأخرى، لازداد فعل هذا الاصطدام، ونتيجة لذلك فإن الضغط المقيس يكون أقل مما ينبغي أن يكون لو لم تكن قوى التجاذب هذه موجودة. فالحد n^2a/V^2 يضاف إلى P بحيث يمثل ثنائي الحد $(P + n^2a/V^2)$ ضغط غاز مثالي ليس فيه قوى جاذبة.

ويمثل الحد n/v التركيز (مول/لتر). فإذا كانت x عدد الجزيئية المحصورة في لتر واحد كان هناك (x — 1) طريقة يصطدم بها الجزيء أو يتبادل الفعل مع جزيء آخر. ولم نقل أن هناك x طريقة لأنه لا يستطيع الاصطدام بنفسه. يطبق هذا العامل على جميع الجزيئات، ويكون هناك نتيجة لذلك جملة مؤلفة من $\frac{1}{2}x(x-1)$ فعلا متبادلا محتملا في مجموعة الجزيئات بأكملها. ويضاف الكسر $\frac{1}{2}$ بحيث لا يحسب الفعل المتبادل مرتين ـ مرة لكل من الجزيئات الداخلة فيه. فإذا كان عدد الجزيئات الحاضرة كبيرا كان (x — 1) مساويا تقريبا إلى

x : ويؤول المقدار السابق إلى $x^2 \frac{1}{2}$ بتقريب جيد. ولذلك يتناسب عدد الأفعال المتبادلة الجزيئات الغازية مع مربع التركيز. ويمكن النظر إلى ثابت فاندرفالس a على أنه ثابت تناسب (بما فيه $\frac{1}{2}$). ويكون حد التصحيح n^2a / V^2 .

يطرح الثابت b المضروب بـ n من حجم الغاز الكلي كتصحيح تجاه إهمال الحجم غير الضغوط للجزيئات الغازية. فإذا افترضنا أن الجزيئات كروية، وأن نصف قطر الجزيء الواحد π فلا يكون حجم الجزيء $\frac{4}{3} \pi r^3$ هو الحجم المستبعد لكل جزيء ذلك أن أقرب ما يكون عليه **جزيئان** هو $2r$ (الشكل 1 ـ 22)، فيكون الحجم المستبعد للجزيئين هو $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$ الذي هو $8(\frac{4}{3}\pi r^3)$. ويقابل الجزيء الواحد من هذا الحجم المقدار $4(\frac{4}{3}\pi r^3)$ الذي يعادل أربعة أمثال الحجم الجزيئي. وبما أن المول يحتوي على $\dot{N}$ جزيئا لذلك يكون الحجم المستبعد الموافق مساويا :

$$b = 4 N (\frac{4}{3} \pi r^3)$$



الشكل (1 ـ 22)
تصحيح فاندرڤالس للحجم المستبعد

1 ـ 26 إسالة الغازات

تحدث إسالة الغاز في شروط تسمح فيها قوى الجذب ما بين الجزيئية بربط جزيئات الغازات بعضها ببعض في شكل سائل. فإذا كان الضغط عاليا اقتربت الجزيئات بعضها من بعض، وكان فعل قوى الجذب مرموقا. ويعاكس قوى الجذب هذه حركة الجزيئات الغازية، وهكذا تكون درجات الحرارة المنخفضة في صالح الاسالة لأن الطاقة الحركية الوسطى للجزيئات تغدو منخفضة.

وكلما ارتفعت درجة حرارة الغاز صعب تسييله، وارتفع الضغط اللازم استخدامه (الجدول 1 ـ 5). وهناك لكل غاز درجة حرارة يستحيل فوقها تسييل الغاز مهما كان الضغط المطبق عليه، ويطلق على درجة الحرارة هذه اسم درجة **الحرارة الحرجة** CRITICAL TEMPERATURE للغاز المعني.

درجة الحرارة (° م)	الضغط (جو)
50 ـ	6،7
30 ـ	14،1
10 ـ	26،1
10	44،4
20	56،5
30	71،2
31	72،8

الجدول (1 ـ 5)

الضغوط الضرورية لاسالة ثنائي أوكسيد الكربون (ضغط بخار CO_2 السائل)

والضغط الحرج CRITICAL PRESSURE هو أدنى ضغط يلزم لاسالة غاز في درجة حرارته الحرجة. ويعطي الجدول الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة.

الغاز	درجة الحرارة الحرجة (كلفن)	الضغط الحرج (جو)
He	5,3	2,26
H_2	33,3	12,8
N_2	126,1	33,5
CO	134,0	35,0
O_2	154,4	49,7
CH_4	190,2	45,6
CO_2	304,2	72,8
NH_3	405,6	111,5
H_2O	647,2	217,7

الجدول (1 ـ 6) : معطيات النقاط الحرجة

تعد درجة الحرارة الحرجة لغاز دليلا على شدة قوى الجذب ما بين الجزيئية في ذلك الغاز. فالمادة ذات قوى الجذب الضعيفة تكون درجة حرارتها منخفضة. وتكون الحركة الجزيئية فوق درجة الحرارة هذه عنيفة إلى درجة لا تسمح للقوى الضعيفة نسبيا بإمساك الجزيئات في الحالة السائلة. ولقد وردت المواد في الجدول السابق بترتيب درجة الحرارة الحرجة المتزايدة، ويزداد مقدار قوى الجذب ما بين الجزيئية (العائدة إلى a في الجدول 1 ـ 4) بالترتيب نفسه. فالهليوم ذو قوى الجذب الضعيفة لا يستطيع أن يكون على شكل سائل إلا تحت درجة حرارة 5،3 كلفن، أما قوى الجذب الشديدة في الماء فتسمح بالسيلان حتى درجة الحرارة 647،2 كلفن. وقد استخدمت الثوابت الحرجة لتقويم ثابتي معادلة فاندرفالس.

تُري معطيات الجدول (1 ـ 6) ضرورة تبريد الكثير من الغازات تحت درجة الحرارة العادية (حوالي 295 كلفن) قبل أن تتمكن هذه المواد من أن تغدو سائلة.

هذا وتستفيد طرائق الاسالة التجارية في تبريد الغازات : **من فعل جول ـ طومسون** JOULE — THOMSON EFFECT عندما يُسمح لغاز مضغوط بالتمدد إلى ضغط منخفض (من خلال ثقب مثلا) فإن الغاز يبرد. فعند التمدد يتم العمل ضد قوى الجذب ما بين الجزيئية. والطاقة المستخدمة في أداء هذا العمل ينبغي أخذها من الطاقة الحركية لجزيئات الغاز نفسها، لذلك تنخفض درجة حرارة الغاز. وقد درس هذا الفعل كل من جيمس جول JOULE ووليام طومسون THOMSON (لورد كلفن) في السنوات 1852 ـ 1862، فتسييل الهواء يتم أولا بالسماح للهواء المبرد للتمادي في تبريد الهواء المضغوط الداخل، وبتمديد هذا الهواء المضغوط يتم بلوغ درجات حرارة أكثر انخفاضا. ويعاد الهواء المتمدد المبرد ليدخل من جديد إلى غرفة الانضغاط. فالتبريد والانضغاط والتمدد تؤدي في النهاية إلى الهواء السائل.

الحالة الصلبة

تختلف الأجسام الصلبة عن الغازات كما هو معروف من نواح عدة أهمها :

1) أنها تحافظ على شكلها وحجمها عندما تنقل من وعاء إلى آخر.
2) أنها غير ضغوطة عمليا.
3) أنها تبدي سرعات انتشار متناهية في البطء.

فما هي المقومات التي تجعل الأجسام الصلبة تختلف عن الغازات ؟

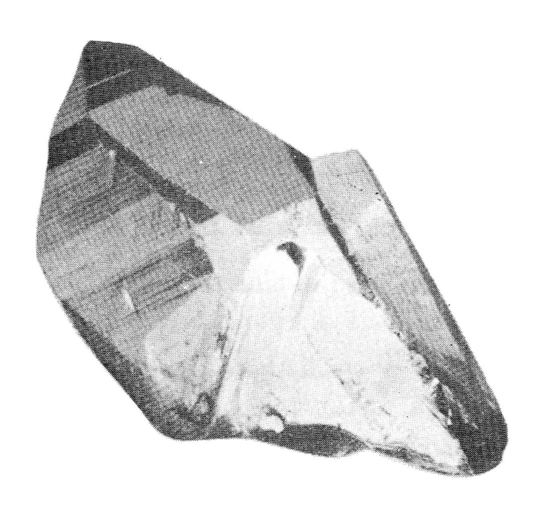
ان الدقائق المشكلة للغاز تتحرك باستمرار بحرية كما سبق أن رأينا، وهي مستقلة جوهريا بعضها عن بعض، أما الدقائق في الجسم الصلب فأمرها على العكس تماما، ذلك أن قوى الجذب بين ذراته أو جزيئاته أو ايوناته قوية نسبيا. فالدقائق هنا ملزمة بنظام بنيوي ثابت لا تبدي فيه سوى حركة اهتزازية.

هناك نمطان من الأجسام الصلبة : الأجسام الصلبة **عديمة الشكل** AMORPHOUS والأجسام الصلبة **البلورية** CRYSTALLINE فإذا تم الاقتراب من درجة الحرارة التي يتشكل فيها الجسم الصلب اقترابا بطيئا يسمح لنظام الدقائق أن يغدو جيد الترتيب كان الناتج جسما صلبا بلوريا. أما إذا انخفضت درجة الحرارة انخفاضا سريعا فإن الدقائق «تتجمد» عندئذ في حالة عشوائية، أي أنها تترتب عشوائيا، فيقال بأن الجسم الصلب الناتج جسم عديم الشكل (أي ليس له شكل بلوري). ومن أمثلة المواد عديمة الشكل الزجاج والمطاط وأغلب اللدائن.

1 ـ 27 الأجسام الصلبة البلورية

يتكشف سطح الجسم الصلب البلوري الجيد التشكل ـ عند الفحص ـ عن سطوح مستوية منبسطة تتقاطع فيما بينها بزوايا مميزة للمادة المدروسة (الشكل 1 ـ 23) تدعى هذه السطوح المنبسطة **بالوجوه** FACES، وتدعى الزوايا المميزة **بالزوايا ما بين الأوجه** INTERFACIAL ANGLES. تحصل هذه الأوجه والزوايا المميزة لها مهما كانت الطريقة التي تتشكل فيها البلورة، وهي مستقلة كليا عن حجم البلورة. زد على ذلك أن البلورة إذا ما انفلقت أو حتى إذا انسحقت فإن الزوايا بين أوجه كل دقيقة تنتج منها تكون هي نفسها.

ويختلف هذا عما يحصل للزجاج ـ الجسم الصلب العديم الشكل النموذجي ـ عندما ينكسر، إذ لا تكون أسطحة القطع المكسورة عموما منبسطة، بل متقاطعة بزوايا عشوائية.



(الشكل ١ ـ ٢٣)
بلورة غرانيت سيليكاتية

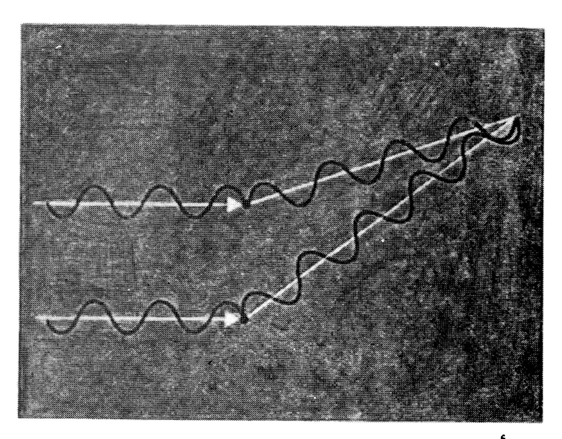
1 ـ 28 انعراج الأشعة السينية

يتضح حتى من الملاحظة العيانية أن البلورة على شيء كبير من الترتيب الخارجي. ولكن كيف يمكن إثبات الترتيب الداخلي للبلورة الذي ينطوي على هذا الانتظام الخارجي ؟

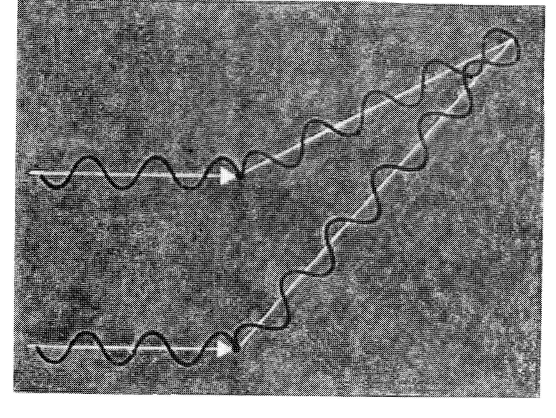
لقد أشار الفيزيائي الألماني ماكس فون لو MAX VON LAUE عام 1912 أن بالامكان استخدام البلورة بمثابة شبكة انعراج ثلاثية الأبعاد إذا ما كان طول موجة الاشعاع الوارد من رتبة المسافة ما بين الدقائق في الجسم الصلب. وقد وجد أن الأشعة السينية التي تقارب أطوال أمواجها 0،1 نانومتر تحقق هذا الشرط.

عندما تَغْمُرُ الأشعة السينية البلورة فإن كل ذرة من هذه البلورة والتي تقع في طريق الأشعة السينية تمتص بعض طاقة هذه الأشعة، ثم تبثها من جديد في جميع الاتجاهات. وهكذا تغدو كل ذرة مصدرا لمُوَيْجات ثانوية، فيقال بأن الذرات قد نثرت الأشعة السينية. تتداخل هذه المويجات الثانوية الناتجة من منابع مختلفة بعضها في بعض فتقوي بعضها بعضا أو تفني بعضها بعضا. وتكون الأمواج المنبعثة في بعض الاتجاهات عن جميع الذرات تقريبا ووفق أي

نظام مرتب متفقة في الطور (أي تنطبق فيها قمم الأمواج ووديانها بعضها على بعض على الترتيب كما يرى في (الشكل 1 ـ 24 أ)، وتلاحظ في هذه الاتجاهات حزم شديدة الأشعة. قد تكون الأمواج الناشئة عن مختلف الذرات في جميع الاتجاهات مختلفة في الطور (الشكل 1 ـ 24 ب) فتفني بعضها بعضا، وهكذا لا تكشف لها أية شدة.



(أ)



(ب)

الشكل (1 ـ 24) :

انعراج الأشعة السينية

لا تقوي الأمواج المنتثرة بعضها بعضا إلا عندما تلتقي بزوايا خاصة

أ) متفقة في الطور

ب) مختلفة في الطور.

وقد عالج رجلا علم انكليزيان، هما ويليام براغ Bragg وابنه لورانس انعراج الأشعة السينية مفترضين أن الاجراء هو عملية انعكاس. وانطلقا في هذه المعالجة من أن الأشعة السينية التي تخترق البلورة تنعكس على طبقات متتالية من الدقائق داخل المادة (الشكل 1 ـ 25). ويمكن أن نرى من هذا المخطط أن على الحزم المنعكسة من الطبقات العميقة أن تقطع مسافات أطول كي تبلغ الكشاف. وينبغي على هذه الأمواج ـ كي تكون هناك شدة يكشفها الكشاف ـ أن تكون متفقة في الطور. وهذا يعني أن على المسافة الاضافية التي تقطعها الحزمة الأكثر نفوذا أن تكون مضاعفا تاما للطول الموجي للأشعة السينية.

وقد بين براغ أن على الأشعة السينية الخارجة (المنتثرة) أن تحقق علاقة بسيطة نسبيا كي تكون لها شدة ما. تعرف هذه العلاقة باسم **معادلة براغ** BRAGG EQUATION وهي :

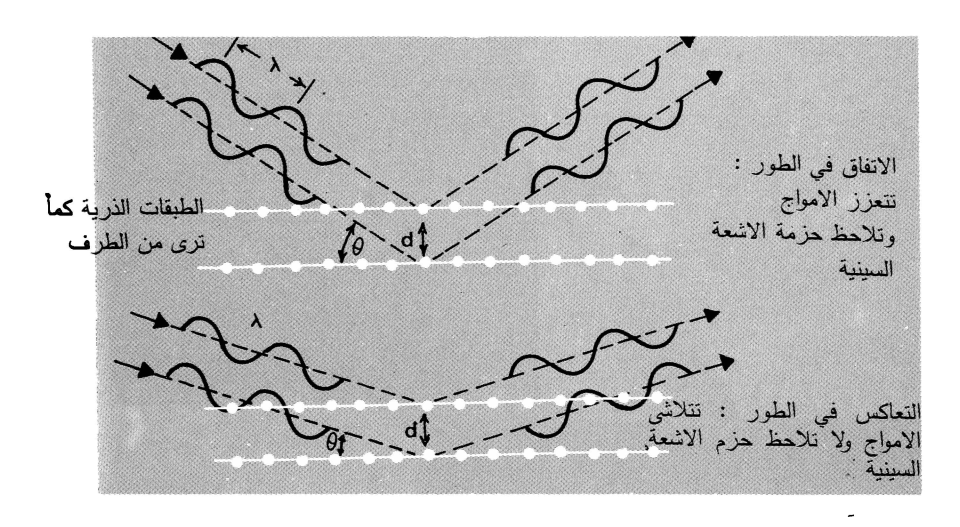
$$2 d \sin \Theta = n \lambda$$

حيث d البعد بين طبقتين متتاليتين تعكسان الأشعة السينية،

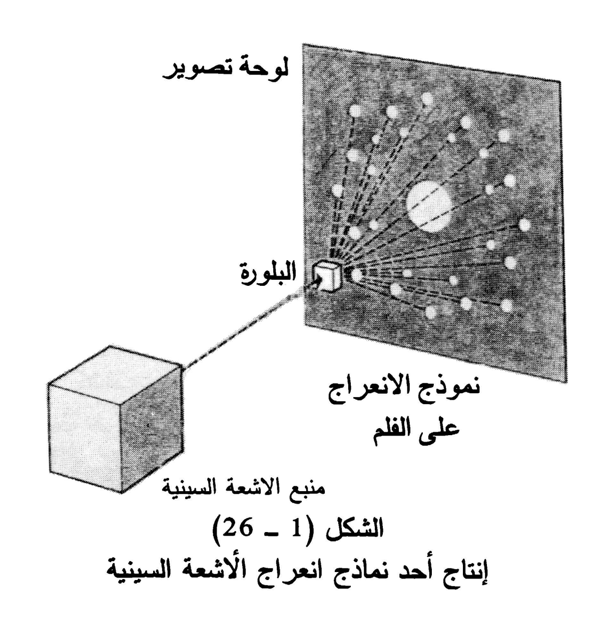
θ الزاوية التي تدخل فيها الأشعة السينية مجموعة الطبقات وتهجرها.

λ طول موجة الأشعة السينية.

n عدد تام (أي n = 1، 2، 3، ... الخ).



الشكل (1 ـ 25) : انعكاس الأشعة السينية داخل البلورة



الشكل (1 ـ 26)

إنتاج أحد نماذج انعراج الأشعة السينية

فمعادلة براغ هي الأساس في دراسة البنية البلورية باستخدام انعراج الأشعة السينية.

وفي التطبيق العملي توجه الاشعة السينية ذات الطول الموجي المعروف الى البلورة، وتسجل الزوايا التي تنعكس بها، على فلم تصوير مثلا (الشكل 1 ـ 26). وبقياس الزوايا التي تنعكس بها الأشعة السينية يغدو من اليسير حساب المسافات بين مستويات الذرات في البلورة كما يتضح من التمرين (1 ـ 15). وبالاضافة إلى ذلك فإنه إذا أمكن قياس شدات الأشعة السينية المنعكسة فإنه يمكن للمختص في علم البلورات من خلال طريقة عمل معقدة نوعا ما، استنتاج المواقع الفعلية للذرات في داخل الجسم الصلب. وقد تم التوصل بهذه الطريقة إلى معرفة بُنى الكثير من المواد. وبالفعل فإن انعراج الأشعة السينية غدا في السنوات الحديثة أداة قوية في الكيمياء الحيوية مكنت من البحث في بنى أشد الجزيئات تعقيدا. وقد اقتسم جيمس واطسون WATSON وفرانسيس كريك CRICK مثلا جائزة نوبل مع موريس ويلكينس WILKINS عام 1962 لاستخدامهم معطيات الأشعة السينية لروزالين فرانكلين FRANKLIN في استنتاج بنية الـ DNA ذات اللولب المزدوج.

تمرين (1 ـ 15) : اصطدمت أشعة سينية طول موجتها 0،154 نانومترا ببلورة، ولوحظ أنها انعكست عنها بزاوية قدرها 22،5°، أحسب المسافة بين المستويات الذرية المسؤولة عن هذا الانعكاس. على فرض أن n = 1.

الحـــل : نحسب d باستخدام المعادلة :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

ونعوض فيها n = 1 ، λ = 0،154 نم ، θ = 22،5

فنحصل على :

$$d = \frac{(1)(0,154)}{2\sin 22,5}$$

$$d = \frac{0,154\ \text{nm}}{2(0,383)}$$

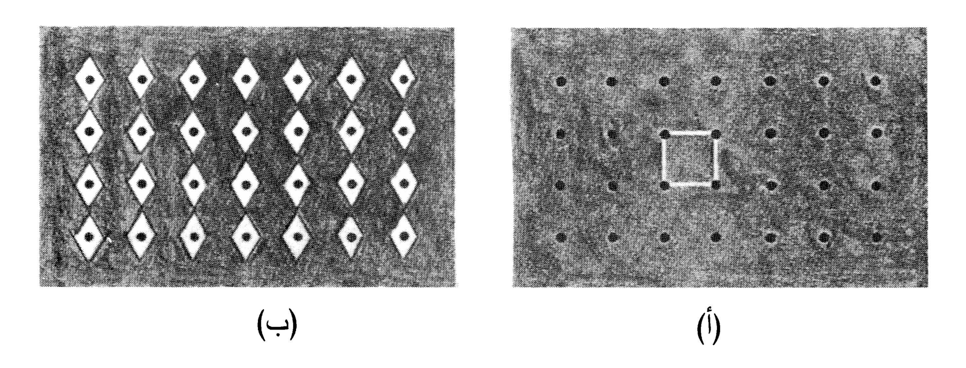
$$d = 0,201\ \text{nm}$$

1 ـ 29 الشبكـــــات

لا يوجد سوى عدد محدود جدا من الطرائق التي يمكن أن ترتصّ فيها الذرات أو الجزيئات أو الايونات معا في مادة بلورية. وتتميز ترتيبات الارتصاص هذه بما يدعى **الشبكات الحَيِّزِيَّة** SPACE LATTICES * .

* لم نستخدم مقابل SPACE كلمة فضاء أو كلمة فراغ لأن لهاتين الكلمتين معنى آخر، وآثرنا استخدام كلمة «حيز» التي تعني «مكانا».

وما الشبكة وفق المعنى الأكثر دقة إلا نموذج منتظم تكراري من نقاطها، ويمكن أن تكون الشبكة أحادية البعد أو ثنائية أو ثلاثية. ويوضح الشكل (1 ـ 27) أ شبكة ثنائية البعد. فما نراه في الشكل يدعى شبكة مربعة SQUARE LATTICE وذلك لأنها تتألف من مجموعة من النقاط مرتبة بحيث تقع كل نقطة شبكية فيها في زاوية مربع.



(ب) (أ)

الشكل (1 ـ 27) : شبكة ثنائية البعد

(أ) شبكة مربعة (ب) تصميم يعتمد شبكة مربعة.

لو كنا مصممين لورق جدران لكان بإمكاننا أن ننشىء بهذه الشبكة المربعة البسيطة عددا غير محدود من نماذج أوراق الجدران. إذ يمكننا مثلا أن نخص كل نقطة شبكية بتصميم هندسي كتصميم ماسة أو زهرة (الشكل 1 ـ 27 ب). وبتغيير أبعاد المربعات المعرفة بالنقاط الشبكية، وبتغيير اللزيم[1] MOTIF حول كل نقطة، يمكن تشكيل عدد لامتناه من التصاميم.

يمكن أن يُنظر إلى الشبكة على أنها امتداد لا متناه في جميع الاتجاهات. ومع ذلك، وكي نصف الشبكة أو أي نموذج مشتق منها وصفا تاما فإنه ليس ضروريا أن نُوصِّف على نحو واضح موقع كل نقطة منها، بل يكفي أن نصف جزءا من الشبكة يدعى وحدة الخلية UNIT CELL، والتي يمكن استخدامها في توليد كامل الشبكة. ففي الشبكة الشكل (1 ـ 27 أ) توافق وحدة الخلية مربعا يرسم بوصل أربعة نقاط. وبتحريك هذه الخلية مرة بعد مرة إلى اليسار وإلى اليمين وإلى الأعلى وإلى الأسفل بمسافة تساوي طول وحدة الخلية يمكن أن ننشىء كامل الشبكة المربعة.

---

(1) اللزيم هو الرسم أو اللون المتكرر.

ويمكن توسيع تصور الشبكة في الأبعاد الثلاثة توسيعا واضح المعالم تماما. فالشكل (1 ـ 28) يعطينا مثالا على شبكة حَيِّزِيَّة مكعبة بسيطة رسمت فيها وحدة الخلية بخطوط غليظة. وبجعل كل نقطة شبكية في الشبكة ثلاثية البعد تواكب صيغة كيماوية ما (ذرة أو أيون أو جزيء)، يمكن أن نصل إلى بنية كيماوية محددة. وبتغيير الصيغة الكيماوية حول كل نقطة يمكن أن ننشيء عددا لا متناهيا من البنى الكيماوية مبنية جميعها على الشبكة نفسها. وعندئذ تسهل رؤية الكيفية التي يمكن فيها لعدد صغير جدا من الشبكات أن تكفي لوصف البنى البلورية لجميع المواد الكيماوية المعروفة.

ويمكن بالاضافة إلى **الشبكات الأولية** PRIMITIVE LATTICES ذات النقاط الشبكية المتوضعة فقط في زوايا وحدة الخلية الحصول أيضا على شبكات **ممركزة الجسم** BODY – CENTERED، **وممركزة الوجوه** FACE – CENTERED، **وممركزة القاعدتين (الطرفين)** END–CENTERED (الشكل 1 ـ 29).

فالشبكة الممركزة الجسم تحتوي على نقطة في كل زاوية من زوايا وحدة الخلية، وتحتوي بالاضافة إلى ذلك على نقطة تقع في مركزها تماما.

وتحتوي الشبكة الممركزة الوجوه على نقطة شبكية إضافية تقع في مركز كل وجه من الوجوه الستة في وحدة الخلية.

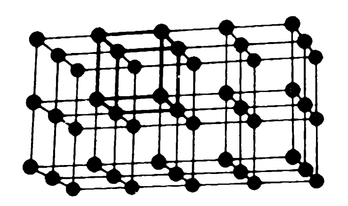
وتحتوي الشبكة الممركزة القاعدتين على نقطة شبكية إضافية تقع في كل من القاعدتين المتقابلتين.

وقد بين برافيه BRAVAIS عام 1848 أن العدد الكلي للشبكات الحيزية المحتملة هو 14. وهي تنتمي إلى سبعة أنظمة بلورية أساسية : **المكعب** CUBIC، **والرباعي** TETRAGONAL، **والمعيني المستقيم** ORTHORHOMBIC، **وأحادي الميل** MONOCLINIC، **وثلاثي الميل** TRICLINIC، **والمعيني الوجوه** RHOMBOHEDRAL، **والسداسي** HEXAGONAL.

ويمكن وصف وحدة الخلية في كل شبكة بتعيين الكميات c, b, a التي توافق أطوال حروف الخلية، بتعيين الزوايا γ, β, α التي هي زوايا تقاطع هذه الحروف بعضها مع بعض (الشكل 1 ـ 30). وقد لخصت خواص الأنظمة البلورية السبعة في الجدول (1 ـ 7).

ان هناك في مختلف وحدات الخلايا التي جئنا على ذكرها ثلاثة أنواع من النقاط الشبكية : نقاط متوضعة في الزوايا، ونقاط متوضعة في مراكز الوجوه، ونقاط تقع تماما في داخل وحدة الخلية. وتتشارك في البلورة الذرات المتوضعة في زوايا وحدة الخلية، وفي مراكز وجوهها مع خلايا أخرى، ولا يقع فعليا في داخل وحدة خلية معطاة إلا جزء من مثل هذه الذرة. ونجد أيضا في بعض الأمثلة نمطا رابعا من النقاط الشبكية، تقع الذرة أو الايون فيه على طول حرف

وحدة الخلية. ولمعرفة الكيفية التي تكون عليها الكثير من الوحدات الكيماوية (الذرات أو الجزيئات أو مجموعات الايونات) في وحدة الخلية لمادة بلورية، تبين أن ذلك يتعلق بكثافة المادة وتتحكم به قوى الجذب والدفع التي تعانيها الدقائق في الجسم الصلب.



الشكل (1 ـ 28)
شبكة حَيِّزِيَّة مكعبة بسيطة.

ولما كانت النقطة الواقعة في زاوية وحدة الخلية تتوزع بين ثماني وحدات خلية، فإن ثُمنا واحدا من النقطة المذكورة يقع داخل وحدة الخلية المعطاة (انظر الشكل 1 ـ 28).

وتتشارك بالنقطة الواقعة على طول الحرف أربع وحدات خلية، ولا يقع في داخل كل منها إلا رُبع واحد فقط.

تقع نقطة الوجه الممركز (الموجودة في الشبكة الممركزة الوجوه والشبكة الممركزة القاعدتين) جزئيا في خليتين، ولا تحتوي وحدة الخلية منها إلا على نصف واحد فقط.

وتقع النقطة الممركزة الجسم بكاملها داخل وحدة الخلية، وبذلك تسهم نقطة واحدة كاملة بوحدة الخلية.

ولا يكون لوحدة الخلية في شبكة بسيطة (أولية) إلا ثماني زوايا (الشكل 1 ـ 29 أ)، لذلك يكون عدد النقاط الشبكية التي تقع في داخل الخلية :

$$8 \text{ زوايا} \times \frac{1}{8} \left(\frac{\text{نقطة}}{\text{زاوية}}\right) = 1 \text{ نقطة}$$

وتحتوي وحدة الخلية الممركزة الوجوه على نقاط في الزوايا الثمانية بالاضافة إلى نقاط ممركزة في الوجوه الستة (الشكل 1 ـ 29 ج). لذلك فهي تحتوي بالمجموع على أربع نقاط شبكية :

$$8 \text{ زوايا} \times \frac{1}{8} \left(\frac{\text{نقطة}}{\text{زاوية}}\right) = 1 \text{ نقطة}$$

$$6 \text{ وجوه} \times \frac{1}{2} \left(\frac{\text{نقطة}}{\text{وجه}}\right) = 3 \text{ نقاط}$$

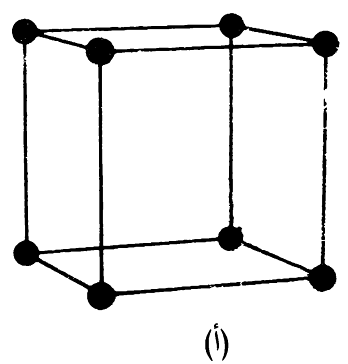
المجموع = 4 نقاط

ومن السهل تماما التحقق من احتواء كل من الخلية الممركزة الجسم والخلية الممركزة القاعدتين على نقطتين شبكيتين.

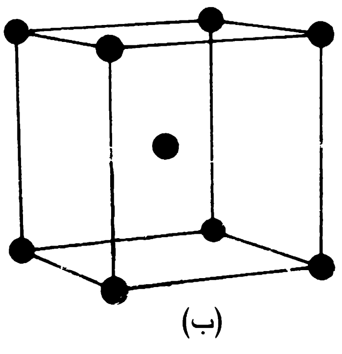
النظام	أطوال الحروف	الزوايا
المكعب	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
الرباعي	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
المعين المستقيم	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
أحادي الميل	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$
ثلاثي الميل	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
المعيني الوجوه	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
السداسي	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$

الجدول (1 ـ 7)

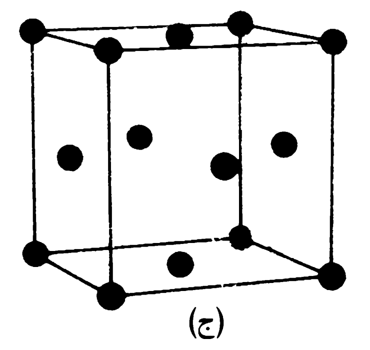
خواص الانظمة البلورية السبعة



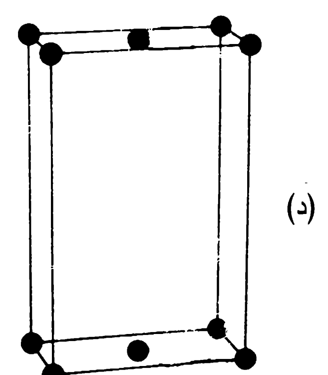
(أ)



(ب)



(ج)



(د)

الشكل (1 ـ 29)

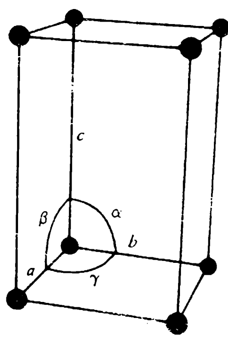
الأنماط الأربعة لوحدة الخلية :

(أ) المكعب البسيط

(ب) المكعب الممركز الجسم، (bcc)

(ج) المكعب الممركز الوجوه، (fcc)

(د) المعيني المستقيم الممركز القاعدتين.



الشكل (1 ـ 30)

في وحدة الخلية تتقاطع الحروف بزوايا مميزة α, β , γ

تمرين (1 ـ 16) : بين أن وحدة الخلية الممركزة الجسم تحتوي على نقطتين شبكيتين.

الحـــــل : إذا عدنا إلى الشكل (1 ـ 29) نرى أن الخلية الوحدة الممركزة الجسم ذات نقاط متوضعة في زوايا ثمانية بالاضافة إلى نقطة في المركز. وهذا يعطي :

8 زوايا × $\frac{1}{8}$ ($\frac{\text{نقطة}}{\text{زاوية}}$) = 1 نقطة

1 مركز × 1 $\frac{(\text{1 نقطة})}{\text{مركز}}$ = 1 نقطة

المجموع = 2 نقطة

تمرين (1 ـ 17) : وجد أن النحاس المعدني يتبلور في شبكة مكعبة ممركزة الوجوه تتوضع فيها ذرة نحاس في كل نقطة شبكية. كما وجد أيضا أن طول حرف وحدة الخلية يساوي 0،3615 نانومترا. احسب عدد أفوغادرو من هذه المعطيات علما بأن كثافة النحاس تساوي 8،936 غ/ سم^3.

الحـــــل :الحجم الذي يشغله مول واحد من النحاس : $\frac{63{،}54}{8{،}936}$ = 7،111 سم^3

الحجم الذي تشغله كل وحدة خلية :

$(3{،}615 \times 10^{-8})^3$ سم^3 = $4{،}724 \times 10^{-23}$ سم^3

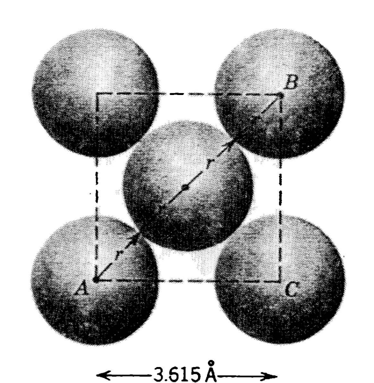
فعدد وحدات الخلايا في مول واحد من النحاس يساوي :

$\frac{7{،}111}{4{،}724\times10^{-23}} = 1{,}505 \times 10^{23}$ وحدة خلية.

وحيث أن كل وحدة خلية ممركزة الوجوه تحتوي أربع نقاط (4 ذرات نحاس) فإن عدد ذرات النحاس التي توجد في مول واحد من هذا المعدن هو $1{,}505 \times 10^{23}$ × 4 ذرة. أي أن عدد أفوغادرو المستنتج بهذه الطريقة يساوي $6{,}020 \times 10^{23}$، وهو قريب جدا من عدد أفوغادرو المعين بعدة طرائق مختلفة أخرى والذي قيمته المتفق عليها الآن هي $6{,}022 \times 10^{23}$.

1 ـ 30 أنصاف الأقطار الذرية والايونية

إذا عرفنا البنية البلورية لمادة أمكننا تحديد أنصاف أقطار دقائقها في الجسم الصلب. مثلا يمكن أن نحسب نصف القطر الذري لذرة النحاس باستخدام معطيات المقطع الأخير. فإذا كان AC يمثل طول الخلية الممركزة الوجوه لبلورة Cu (الشكل 1 ـ 31) فقد وجد تجريبيا أن هذا الطول يساوي 0،3615 نم. ولما كانت ذرات النحاس تتماس على طول الخط AB (القطر الوجهي) فإن هذه المسافة توافق أربعة أنصاف أقطار ذرة النحاس.



الشكل (1 ـ 31)
ذرات النحاس في وجه من وحدة الخلية

غير أننا نعرف من الهندسة أن :

$$AB = (AC)\sqrt{2} = (0{,}3615 \text{ نم})\sqrt{2}$$

$$AB = 0{,}512 \text{ نم}$$

إذن : 4 نق = 0،512 نم

وبالتالي : نق = 0،128 نم

فنصف قطر ذرة النحاس في النحاس المعدني يساوي (0،128 نم).

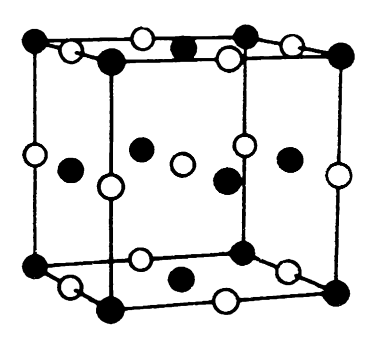
كما يمكن بالطريقة نفسها استخدام نتائج انعراج الأشعة السينية في تحديد أنصاف أقطار الايونات في البلورات الايونية.

1 ـ 31 الشبكة المكعبة الممركزة الوجوه

لقد أشير في الفقرة (1 ـ 29) إلى أن بالامكان استخدام شبكة فريدة لوصف عدد كبير من البنى البلورية. فالشبكة المكعبة الممركزة الوجوه تعد مثالا ملائما لذلك.

من المعروف أن النحاس يتبلور في بنية ممركزة الوجوه، حاله حال كثير من المعادن الأخرى بما في ذلك المعادن الشائعة كالألومينيوم والرصاص والفضة والذهب.

ويتميز كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) عن الأجسام الايونية الصلبة الكثيرة من حيث أن نسبة الكاتيونات (الأيونات الموجبة) الى الأنيونات (الأيوناث السالبة) تساوي 1 : 1. ويُري الشكل (1 ـ 32) بنية NaCl المعروفة باسم **بنية الملح الصخري** ROOK SALT STRUCTURE. يتألف بناء الملح الصخري من أيونات موجبة وأخرى سالبة رُتبت بحيث يُحاط كل ايون موجب بستة ايونات سالبة في رؤوس ثماني وجوه OCTAHEDRON. وبالمثل يحاط كل إيون سالب إحاطة ثمانية الوجوه بايونات موجبة. فإذا ما مثلت الكريات الصلبة في الشكل (1 ـ 32) الايونات Na^+ المتوضعة في النقاط الشبكية في الشبكة الممركزة كان هناك عندئذ أربع ايونات Na^+ في كل وحدة خلية. وتتوضع ايونات الكلوريد على طول كل من الحروف الـ 12 وفي مركز وحدة الخلية. فلا يكون في داخل المكعب إلا ربع من كل إيون حرفي (إيون واقع على الحرف)، ولذلك تسهم هذه بجموع ثلاثة إيونات كلوريد في وحدة الخلية، ويضيف إيون الكلوريد الواقع في مركز الخلية مركز الخلية إيونا واحدا بحيث يكون هناك مجموع قدره أربعة ايونات Cl^-.لذلك تكون النسبة Na^+ إلى Cl^- مساوية 4 : 4، وما هذه طبعا إلا النسبة 1 : 1 نفسها.



الشكل (1 ـ 32)
بنية كلوريد الصوديوم

ومن المواد الأخرى التي لها بنية الملح الصخري ما يلي :

1 ـ جميع الهاليدات القلوية باستثناء CsCl (تحت 450° م) و CsBr، و CsI

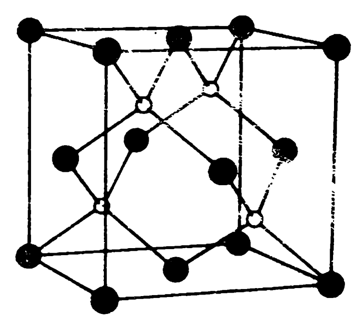
2 ـ AgBr , AgCl , AgF

3 ـ أكاسيد المعادن القلوية الترابية وكبريتيداتها.

4 ـ NiO

5 ـ بعض الأشابات Alloys.

أما في بنية **الزنك بلند** التي تلاحظ في BeO, CuBr, CuCl, ZnO, ZnS, فلدينا أيضا النسبة 1 : 1 ما بين الكاتيونات والأنيونات الشكل (1 ـ 33). ويكون لدينا في هذه الحالة نمط واحد من الأيون، إذ يتوضع أنيون في النقاط الشبكية في وحدة الخلية المكعبة الممركزة الوجوه، ويحاط كل من الكاتيونات التي تُرى بمثابة دوائر فارغة في داخل وحدة الخلية إحاطة رباعية الوجوه بأربعة أنيونات. كما يحاط كل أنيون في الوجوه الستة بأربعة كاتيونات.



الشكل (1 ـ 33)

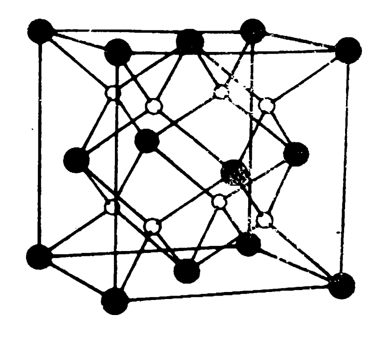
بنية الزنك بلند (كبريتيد الزنك)

وتماثل بنية الفلوريت FLUORITE STRUCTURE (الشكل 1 ـ 34) التي هي بنية CaF_2 بنية الزنك بلند، وفيها تقع الكاتيونات في النقاط الشبكية في المكعب الممركز الوجوه، وتحيط هذه الكاتيونات إحاطة رباعية الوجوه بثمانية أنيونات متوضعة تماما في داخل المكعب. تسهم الكاتيونات في النقاط الشبكية بمجموع أربعة أيونات موجبة في المكعب. وبما أن جميع الأنيونات الثمانية تقع في داخل وحدة الخلية فإنها تسهم بثمانية إيونات سالبة في المكعب. لذلك تساوي نسبة الأيونات الموجبة إلى السالبة في بنية الفلوريت 1 : 2.

ومن الأجسام الصلبة الأخرى التي تتمتع ببنية الفلوريت ما يلي :

$Th O_2$, $Sr Cl_2$, $Ba F_2$.

وهناك بنية أخرى تدعى بنية مضاد الفلوريت ANTIFLUORITE وهي على وجه الضبط البنية نفسها التي لبنية الفلوريت باستثناء أن مواقع الايونات الموجبة والسالبة فيها مواقع معكوسة تكون فيها نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات مساوية 2 : 1. ومن الأجسام الصلبة التي تتمتع بهذا النمط من البنية أكاسيد وكبريتيدات وسلنيدات وتلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم (مثلا $M_2 S$, $M_2 Se$, $M_2 Te$ حيث $M = Na^+$ أو K^+).



الشكل (1 ـ 34) : بنية الفلوريت

1 ـ 32 البنى الشديدة التراص Close Packed Structures

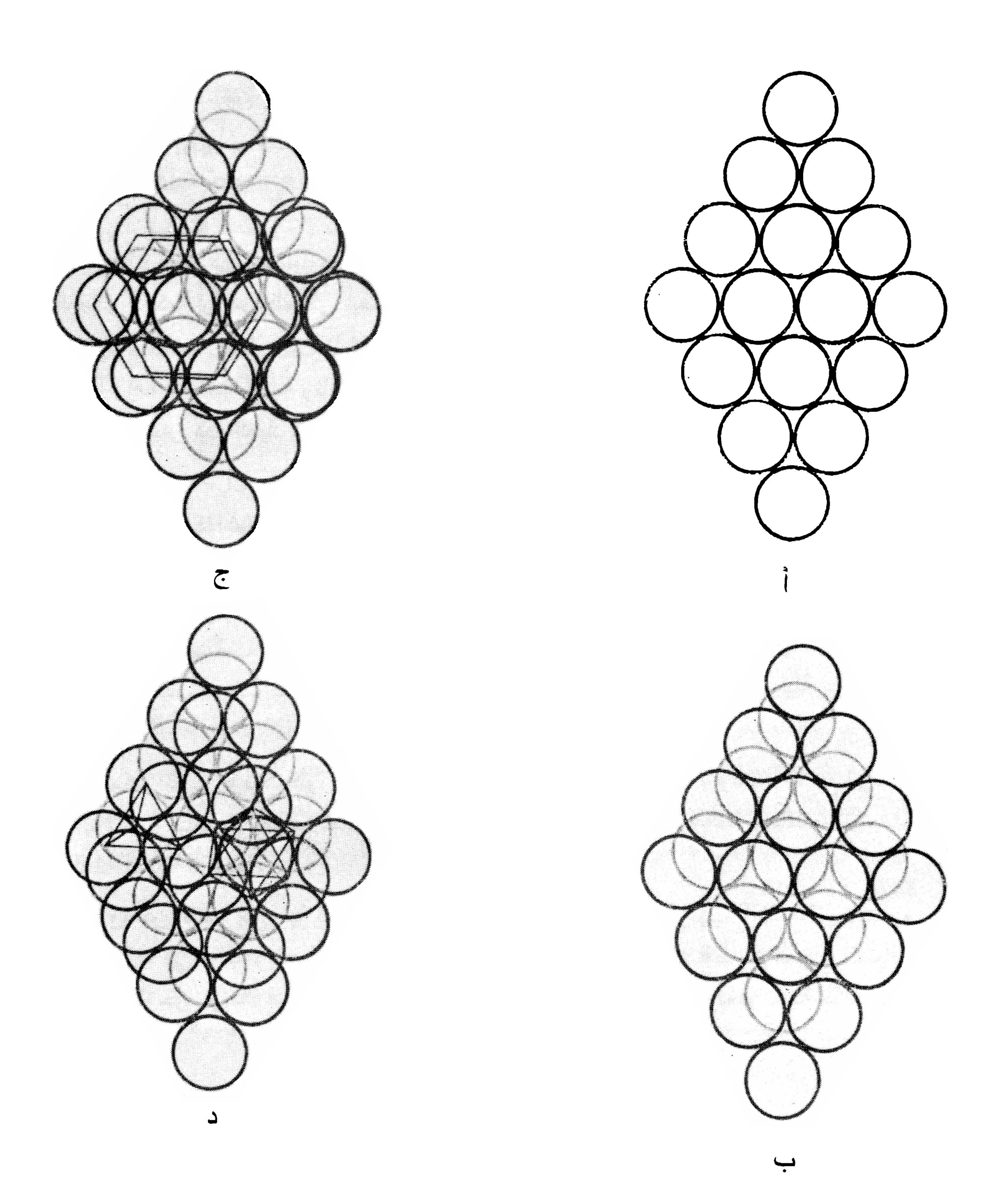
عندما تكون جميع الذرات في مادة ما من النوع نفسه فإن بنيتها البلورية تحدد غالبا بالرص الاكثر جدوى للكرات، أي بترتيب الذرات ترتيبا ينتج منه أصغر مقدار من الحيز غير المشغول.

هناك طريقتان يمكن بهما رص الكرات رصا أكثر جدوى، تعطيان ترتيبين يطلق على كل منهما اسم ترتيب البنى الأشد رصا، يدعى أحدهما **الرص الأشد المكعبي** CUBIC CLOSEST – PACKED ويرمز له بـ (CCP)، ويدعى الثاني **الرص الأشد السداسي** HEXAGONAL CLOSEST – PACKED ويرمز له بـ (HCP)، ويتم ذلك بالطريقة التالية :

ترص طبقة أولى من الكرات رصا محكما إلى أبعد حد الشكل (1 ـ 35 أ) وتوضع طبقة ثانية من الكرات على الطبقة الأولى بحيث تأخذ كل كرة من الطبقة الثانية مكانها براحة في انخفاض أو ثقب بين كرات الطبقة الأولى (الشكل 1 ـ 35 ب). وبذلك تتاح لنا طريقتان لترتيب الكرات في الطبقة الثالثة.

توضع الكرات في أحد الترتيبين مباشرة فوق كرات الطبقة الأولى (الشكل 1 ـ 35 ج)، فنصل إلى البنية HCP، ونستمر على هذا المنوال في الطبقة الرابعة بحيث تقع مباشرة فوق الثانية، وبحيث تقع الطبقة الخامسة فوق الثالثة وهكذا دواليك، وذلك وفق النموذج ,...ABAB المتناوب.

أما الطريقة الأخرى في ترتيب الطبقة الثالثة، فهي الطريقة التي تقود إلى البنية CCP. ففي هذه الحالة تقع الطبقة الثالثة فوق ثقوب الطبقة الأولى، وإذا استمررنا ببناء البنية بوضع الطبقة الرابعة مباشرة فوق الأولى، والخامسة فوق الثانية، وهكذا دواليك فإننا نصل إلى النموذج ,...ABCABC وتكون الشبكة التي توافق هذا الترتيب شبكة مكعبة ممركزة الوجوه (الشكل 1 ـ 35 د).



الشكل (1 ـ 35)

الرص الأشد للكرات في المواد البلورية

(أ) الطبقة الأولى من الكرات المتماسة

(ب) الطبقة الثانية من الكرات التي تأخذ مكانها براحة في انخفاضات الطبقة الأولى.

(ج) الطبقة الثالثة من الكرات التي تأخذ مكانها براحة في انخفاضات الطبقة الثانية فوق الكرات في الطبقة الأولى. البنية (HCP).

(د) الطبقة الثالثة من الكرات التي تأخذ مكانها في انخفاضات الطبقة الثانية فوق الانخفاضات غير المستخدمة في الطبقة الاولى ـ البنية CCP.

وفي كلتا البنيتين CCP و HCP تكون كل ذرة على تماس مع 12 ذرة أخرى من أقرب الجيران. ويمكن أن نقارن ذلك ببنية المكعب الممركز الجسم التي تكون فيها كل ذرة على تماس مع أقرب ثمانية جيران لها، ومع بنية مكعب بسيط لا تكون فيه لكل ذرة إلا ستة جيران فقط.

هناك عدد كبير نسبيا من المواد التي تتبلور في هذه البنى الأشد رصا (مثلا أغلب المعادن). كما أن من الممكن أيضا تفسير تشكيلة من البنى الأخرى على أنها مشتقة من الترتيبات الأشد رصا. وقد قلنا أن للبنية CCP مثلا شبكة مكعبة ممركزة الوجوه FACE — CENTERED LATTICE وناقشنا كذلك الكثير من البلورات الايونية وفق هذه الشبكة نفسها. ويمكن اعتبار هذه المواد مشتقة من البنية CCP كما يلي :

ففي البنية CCP نمطان من المواقع الشاغرة : رباعية الوجوه TETRAHEDRAL وثمانية الوجوه OCTAHEDRAL.

فالموقع رباعي الوجوه هو حيز فارغ محاط بأربع كرات، والموقع ثماني الوجوه هو حيز فارغ محاط بست كرات كما يُرى ذلك في الشكل (1 ـ 35 د) وعدد المواقع رباعية الوجوه يعادل ضعف عدد المواقع ثمانية الوجوه. ويمكن استخدام هذه «الثقوب الشاغرة» لافساح المجال لذرات أخرى، وهي ما أن تملأ بهذه الطريقة حتى تُنشيء تشكيلة من البنى المختلفة.

يمكن اعتبار ترتيب كلوريد الصوديوم مثلا ترتيبا من نوع CCP لايونات Cl^- مع ايونات Na^+ المتوضعة في مواقع ثُمانية الوجوه (علما أن كل كاتيون في NaCl محاط بالانيونات إحاطة ثمانية الوجوه).

ويمكن النظر إلى بنية الزنك بلند (كبريت الزنك) من خلال الترتيب CCP للأنيونات مع الكاتيونات في مواقع رباعية الوجوه. ففي هذه البنية يملأ نصف واحد فقط من المواقع المتوافرة رباعية الوجوه. وتملأ في بنية الفلوريت جميع المواقع رباعية الوجوه، وتغدو نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات 1 : 2.

1 ـ 33 أنماط البلورات

لقد رأينا أن ليس هناك سوى عدد محدود من طرائق ترتيب الدقائق في الجسم الصلب البلوري. وتحدد الترتيبات الخاصة كما تحدد الخواص الفيزيائية للجسم الصلب ـ بأنماط الدقائق المتوضعة في النقاط الشبكية، وبطبيعة القوى الجاذبة بينها. ويمكن أن تقسم البلورات إلى أنماط جزيئية وايونية وتساهمية، ومعدنية.

أ ـ البلورات الجزيئية

تشغل الجزيئات أو الذرات الفردية في البلورات الجزيئية مواقع شبكية. فالقوى الجاذبة بينها هي أشد ضعفا من الروابط التساهمية الموجودة داخل الجزيئات الفردية. فهناك قوى لندن LONDON في بلورات المواد غير القطبية مثل Ar و O_2، والنفثالين (بلورات العثة)، و CO_2 (الثلج الجاف). أما القوى المسيطرة في بلورات الجزيئات القطبية مثل SO_2 فهي قوى تنتج من

التجاذبات القطبية. وفي الأجسام الصلبة كالجليد (H_2O) و NH_3 و HCl يمسك الارتباط الهيدروجيني بالجزيئات في أماكنها. ولما كانت هذه القوى قوى ضعيفة نسبيا (إذا ما قورنت بالتجاذبات التساهمية أو الايونية) فإن البلورات الجزيئية تميل إلى التمتع بطاقات شبكية صغيرة مما يجعلها سهلة التشوه، فنقول بأنها لينة أو مطاوعة. ولا يتطلب التغلب على هذه التجاذبات إلا طاقة حرارية صغيرة نسبيا، لذلك تميل نقاط انصهار الأجسام الصلبة الجزيئية عموما إلى أن تكون منخفضة.

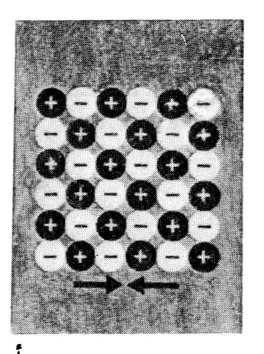
وتعد البلورات الجزيئية نواقل رديئة للكهرباء نظرا لارتباط الالكترونات بجزيئات فردية، فهي مقيدة لا تتحرك بحرية خلال الجسم الصلب.

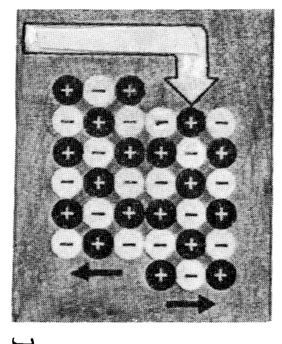
ب ـ البلورات الايونية

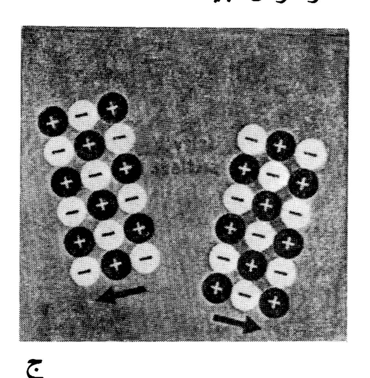
يوجد في المواقع الشبكية في البلورات الايونية مثل Na Cl ايونات متعاكسة الشحنة، وبالتالي يكون الارتباط فيما بينها ارتباطا كهربائيا ساكنا بصورة رئيسية (وهو جوهريا ارتباط غير متجه). ونتيجة لذلك يحدد نوع الشبكة المتشكلة في الغالب بالأبعاد النسبية للايونات وشحناتها. فعندما تتشكل البلورة ترتب الايونات نفسها بحيث تجعل التجاذبات أعظمية والتنافرات أصغرية.

ولما كانت القوى الكهربائية الساكنة قوية، فإن البلورات الايونية تتمتع بطاقات شبكية كبيرة، وتكون قاسية ومتميزة بنقاط انصهار عالية. وتكون هذه البلورات أيضا قصفة (هشة) قابلة جدا للكسر. فما ان ترتطم حتى تميل إلى التحطم، وذلك لأن مستويات الايونات فيها ما إن تنزلق بعضها على بعض حتى تمر من جذب متبادل إلى تنافر متبادل، كما يتضح في الشكل (1 ـ 36).

تعد المركبات الايونية في حالتها الصلبة نواقل رديئة للكهرباء بسبب ثبات مواقع ايوناتها لكنها ما إن تنصهر حتى تغدو الايونات حرة في التجوال فتغدو نواقل جيدة.


أ


ب


ج

الشكل (1 ـ 36)

تنكسر البلورة الايونية عندما ترتطم

(أ) التجاذب بين الايونات المتعاكسة.

(ب) عندما ترتطم البلورة ينزلق جزء منها على الجزء الباقي. فتتقابل الايونات المتماثلة في الاشارة.

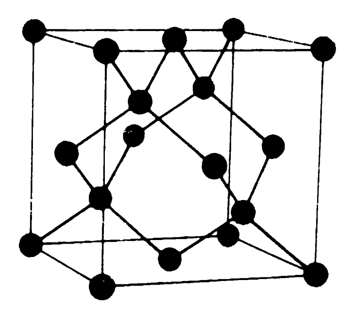
(ج) وتبعد قوى التنافر جزأي البلورة بعضهما عن بعض.

ج ـ البلورات التساهمية الارتباط

توجد في البلورة التساهمية الارتباط شبكة من الروابط التساهمية بين الذرات تمتد في جميع أنحاء الجسم الصلب. ومثالها الماس (الشكل 1 ـ 37) الذي ترتبط فيه كل ذرة ارتباطا مشتركا بأقرب أربعة جيران لها. ومن الأمثلة الأخرى الشائعة الكربوراندوم (كربيد السيليسيوم SiC) والمرو (أو الكوارتز SiO_2). فالطبيعة التوجيهية العالية للروابط التساهمية تحول عادة دون أن تأخذ هذه المواد إحدى البنى شديدة الارتصاص، لذلك نلاحظ عادة بنى مفتوحة بعض الشيء كبنية الماس.

إن للبلورات التساهمية الارتباط نقاط انصهار عالية جدا بسبب شبكة الترابط التساهمي المحكمة ما بين الذرات. وهي عادة متطرفة في قساوتها. فالماس ـ أقسى المواد المعروفة ـ يستخدم في السحق وفي أدوات القطع. ويشبه كربيد السيليسيوم الماس باستثناء استبدال ذرات سيليسيوم بنصف ذرات الكربون في بنية الماس. فكربيد السيليسيوم قاس جدا أيضا لذلك يُستخدم كمادة كاشطة في ورق الصنفرة، وفي تطبيقات السحق والقطع الأخرى.

تعد البلورات التساهمية الارتباط نواقل رديئة للكهرباء، وذلك لأن الالكترونات في الجسم الصلب التساهمي مقيدة لا تتحرك بحرية عبر البلورة.



الشكل (1 ـ 37) : الماس

د ـ البلورات المعدنية

يوجد في البلورة المعدنية بأبسط صورها ايونات موجبة (أي نوى مع إلكترونات القلب) في النقاط الشبكية، ويوجد فيها إلكترونات تكافؤية تعود إلى البلورة ككل بدلا من أن تعود إلى أي ذرة مفردة. يمسك التجاذب الكهربائي الساكن بالجسم الصلب، وبإمكان هذه الالكترونات التحرك بحرية، لذلك نجد أن المعادن جيدة النقل للكهرباء. ونظرا لتغير نقاط انصهار المعادن وقساوتها على نطاق واسع فإن عليها ـ على الأقل في بعض الحالات ـ أن تكون على درجة ما من الارتباط التساهمي بين الذرات في الجسم الصلب.

المعـــــدن	نقطة الانصهار (° م)	القساوة النسبية (في الدرجة العادية)
الزئبـــق	38،4 -	(سائل)
الصوديـــوم	97،8	0،07
الرصـــاص	327	4،2
المغنزيوم	650	30
الألومنيوم	660	16
النيكــل	1453	90
الحديــد	1536	77
البلاتيــن	1769	64
الموليبدنيوم	2610	150
التنغستن	3410	350

الجدول (1 ـ 8) خواص بعض المعادن النموذجية

هذا ويلخص الجدول التالي (1 ـ 9) أهم خاصيات مختلف أنواع الأجسام البلورية الصلبة.

	الجزيئية	الاينوية	التساهمية الارتباط	المعدنية
الوحدات الكيماوية في المواقع الشبكية	جزيئات أو ذرات	أيونات موجبة وسالبة	ذرات	ايونات موجبة
القوى التي تكسك بالجسم الصلب	قوى لندن، قوى قطبية، روابط هيدروجينية	جذب كهربائي بين الايونات الموجبة والسالبة	روابط مشتركة	جذب كهربائي ساكن بين الاينات الموجبة و «بحر» الالكترونات
بعض الخواص المميزة	مطاوعة، وعموما منخفضة الانصهار وغير ناقلة	قاسية وكسورة وعالية الانصهار وغير ناقلة (لكنها تغدو ناقلة عندما تنصهر)	قاسية جدا، عالية الانصهار، غير ناقلة	قاسية الى مطاوعة، ومنخفضة الى عالية الانصهار وعالية البريق، ناقلة جيدة
بعض الامثلة	CO_2 (الثلج الجاف) H_2O (الجليد) $C_{12}H_{22}O_{11}$ (السكر)	NaCl (الملح) $CaCO_3$ (الحجر الكلسي) $MgSO_4$ (ملح ابسوم)	S,C (كربوراندوم) C (ماس) WC (كربيد التنفستن المستخدم في أدوات القطع)	Na Fe Cu Mg

الجدول (1 ـ 9) مقارنة بين الانماط المختلفة للبلورات

1 ـ 34 العيوب في البلورات DEFECTS IN CRYSTALS

لقد وصفنا البلورة على أنها نظام مرتب من الدقائق، غير أن هذا الترتيب ليس كاملا في جميع البلورات الحقيقية، وقد اصطلح على أن يطلق على أي انحراف عن الكمال الاسم **عيب الشبكة** LATTICE DEFECT.

فإذا كانت بعض الذرات فقط هي التي تسبب هذه الفوضى كان العيب **عيبا نقطيا** POINT DEFECT.

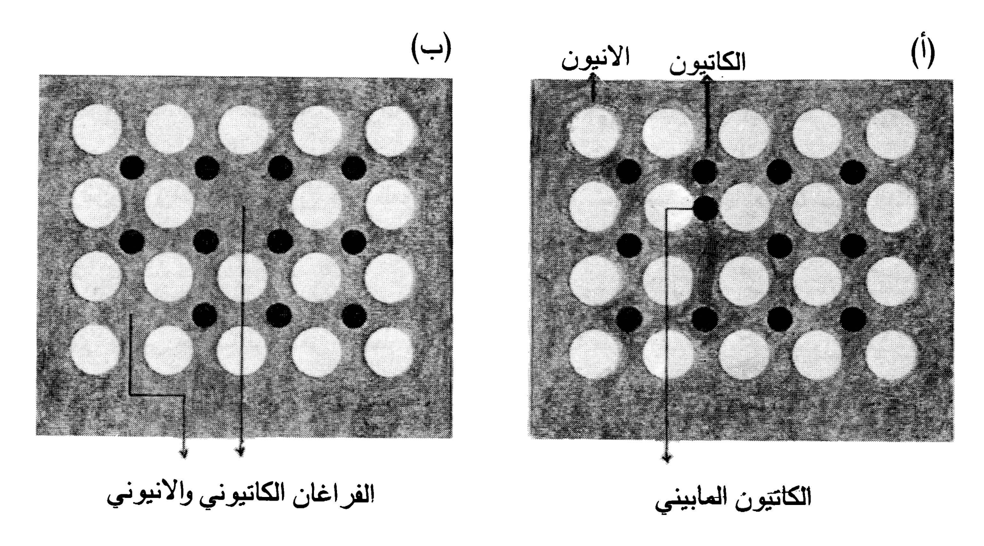
وفي البلورات نمطان رئيسيان من العيوب النقطية :

النمط الأول ويدعى **عيب فرنكل** FRENKEL DEFECT وتسببه الكاتيونات التي لا تكون في مواقعها الشبكية النظامية بل بين الطبقات في مواقع ما بينية INTERSTITIAL، كما يرى في الشكل (1 ـ 38). ولا يمكن أن يحدث هذا النمط من العيب إلا في الأجسام الصلبة التي يتيح فيها الفرق في الحجم بين الكاتيون والانيون مواقع ما بينية كبيرة تكفي لاستقبال الكاتيون، وتشاهد عيوب فرنكل هذه في مواد من مثل AgCl و AgBr.

والنمط الرئيسي الثاني من العيب النقطي هو **عيب شوتكي** SHOTTKY والذي ينتج عندما يبقى عددان متساويان من المواقع الانيونية والكاتيونية شاغرة في البلورة (يحافظ هذا التساوي في العدد على التعادل الكهربائي). ويعد هذا النمط من العيبب شائعا في هاليدات القلويات (مثلا NaCl و KBr).

ويحدث ضرب آخر من العيوب في المركبات غير الاستكيومترية NON STOICHIOMETRIC COMPOUNDS أي التي لا تمثل بصيغة كيميائية محددة. فصيغة كبريتيد الحديد (II) تمثل أجود تمثيل بالصيغة $Fe_{(1-X)}S$ حيث x كسر يمثل المواقع الكاتيونية غير المشغولة. وللحفاظ على الجسم الصلب معتدلا كهربائيا ينبغي على بعض الحديد أن يكون على شكل Fe^{3+} ليعوض الخسارة في Fe^{2+}. وغالبا ما يصادف هذا العيب في الأجسام الصلبة التي يكون فيها للكاتيون أكثر من حالة أكسدة (من الأمثلة الأخرى , Cu_2S , FeO Cu_2S).

ويمكن تحضير مركبات غير استكيومترية أخرى من مواد استكيومترية معروفة. مثلا يستطيع NaCl أن يتفاعل مع بخار Na ليشكل $Na_{(1+x)}Cl$. ويكون الصوديوم الزائد في هذه الحالة على شكل إيونات Na^+ في مواقع كاتيونية، وتشغل المواقع الانيونية الزائدة بالالكترونات التي تحررت من الصوديوم. يطلق على هذه الالكترونات التي اصطادتها المواقع الانيونية اسم المراكز — F —



الشكل (1 ـ 38)
العيوب في البلورة

(أ) عيب فرنكل، (ب) عيب شوتكي

وقد ينتج أهم نمط من العيوب عندما تدخل شائبة، لا يزيد مقدارها على عدة أجزاء بالمليون في البلورة. فنجد عندئذ أن عددا ما من الذرات في الجسم الصلب قد أبدلت بها ذرات من نوع آخر. مثلا يمكن إدخال ذرات Ga أو As في الجرمانيوم النقي جدا للحصول على مواد تعزز خاصياته نصف الناقلة.

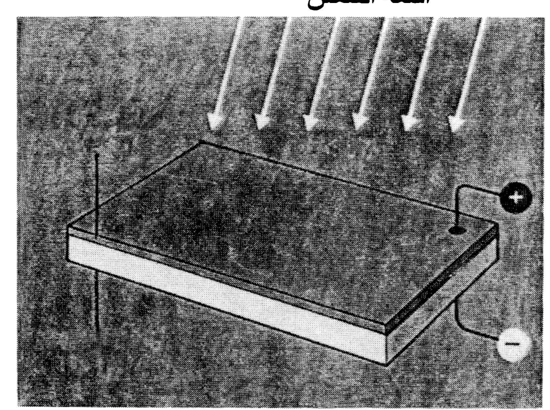
ويتمتع الجرمانيوم ببنية الماس (الشكل 1 ـ 39) إذ أن لكل ذرة Ge أربع روابط تساهمية. فعندما تحل ذرة Ga $(4S^24P^1)$ محل ذرة Ge $(4S^24P^2)$ تغدو إحدى الروابط Ga-Ge ناقصة إلكترونا واحدا. ويستطيع الكترون من ذرة مجاورة بتأثير فرق كمون مطبق أن يملأ هذا النقص، وبذلك يترك «ثقبا» وراءه. وعندما يُملأ هذا «الثقب» ينشأ ثقب آخر في مكان آخر. وتحصل الناقلية الكهربائية نتيجة لهجرة هذا «الثقب» الموجب خلال البلورة. وبسبب الطبيعة الايجابية لهذا الثقب المتحرك يقال عن المادة أنها **نصف ناقل من النمط** P — P — TYPE) (SEMICONDUTOR حيث P الحرف الأول من POSITIVE.

أما الزرنيخ ($4S^24P^3$) فتزيد طبقته التكافؤية عن الطبقة ـ التكافؤية في الجرمانيوم بالكترون واحد، فإذا أضيف الزرنيخ إلى الجرمانيوم بمثابة شائبة (نقول بأن «Ge» قد التاث بالزرنيخ As) فتغدو هذه الالكترونات الزائدة قادرة على التحرك في الجسم الصلب عندما يطبق على البلورة فرق كمون فولطي معين. وبما أن الناقلية تعود إلى الالكترونات السالبة لذلك يدعى **نصف ناقل من النمط**-n(n-TYPE SEMICONDUCTOR) حيث n الحرف الأول من NEGATIVE.

كانت أنصاف النواقل من النمط - n ومن النمط ـ P منذ اكتشافها نواة للنمو الانفجاري لالكترونيات الحالة الصلبة. فالترانزيستور المستخدم في الكثير من الأدوات الالكترونية يصنع من أنصاف النواقل من النمط ـ n والنمط ـ P. والحاسب الجيبي مثلا يحتوي على آلاف الترانزيستورات. وقد تكون هذه المواد أكثر فائدة إذا شاع استخدامها في تسخير الطاقة الشمسية لخدمة الانسان عن طريق المدخرات (البطاريات) الشمسية.

تتألف المدخرة (البطارية) الشمسية السيليكونية من رقاقة سيليكون فيها شائبة من الزرنيخ (الذي يعطي نصف ناقل من النمط ـ n) يوضع فوقها طبقة رقيقة من السيليكون المشوب بالبور (نصف ناقل من النمط ـ P) ويتضح ذلك في الشكل (1 ـ 39).

أشعة الشمس



الشكل (1 ـ 39)
(بطارية) شمسية

فعند غياب الضوء يحصل توازن بين الالكترونات والثقوب عند سطح الفصل بين الطبقتين والذي يدعى نطاق الاتصال (P-n Junction) فتنتشر بعض الالكترونات من الطبقة ذات النمط n في ثقوب الطبقة ذات النمط P ويتم اصطيادها. وهذا الأمر يخلف ثقوبا إيجابية في الطبقة n: ويتم التوازن عندما تمنع الثقوب الموجبة في الطبقة n الحركة اللاحقة للالكترونات إلى الطبقة P. وعندما يسمح للضوء بالسقوط على سطح الخلية يختل التوازن.

وبسقوط أشعة الشمس يتم امتصاص الطاقة التي تسمح للالكترونات المصيدة في الطبقة P بالعودة إلى الطبقة n. وما أن تتحرك هذه الالكترونات من خلال نطاق الاتصال P-n حتى تهجر الكترونات أخرى الطبقة n عن طريق السلك مارة في الدارة الكهربائية، وداخلة الطبقة P. وهكذا يسري تيار كهربائي عندما يسقط الضوء على الخلية فتغلق الدارة الخارجية.

يعيق انتشار هذه الطريقة على مقياس تطبيقي فعلي ارتفاع كلفة إنتاج السيليكون شديد النقاوة. وعلى أية حال فإن هذه الطريقة في «استثمار» الطاقة الشمسية تمثل إحدى البدائل الهامة للطاقة التي قد يلجأ إليها الانسان مستقبلا متى بدأ مخزون الأرض من الوقود الأحفوري Fossil Fuel بالنفاذ.

السوائل وتغيرات الحالة

عندما تُقدَّم طاقة حرارية إلى جسم صلب تزداد الطاقة الحركية لجزيئاته أو ايوناته التي تشغل المواقع الشبكية فيه. وتزداد الحركة المستمرة لدقائقه بعنف متزايد، حتى تغدو القوى الجاذبة بينها غير قادرة على إمساكها في الشبكة، عند ذلك ينصهر الجسم الصلب مشكلا سائلا.

كما يمكن تكثيف غاز إلى سائل بخفض درجة حرارته خفضا كافيا، أو بزيادة ضغطه زيادة كافية تحت شروط ملائمة. فخفض درجة حرارة غاز يؤدي إلى خفض الطاقة الحركية لجزيئاته. وهذا يجعل جزيئاته تبطيء في حركتها، فتغدو قوى التجاذب ما بين الجزيئية قادرة في درجة حرارة التكاثف على جعل مجموعات من هذه الجزيئات تتماسك فيما بينها.

كما أن زيادة الضغط على الغاز تجعل جزيئاته تتحرك أقرب ما يمكن بعضها من بعض، وعندما تغدو قوى التجاذب كافية من حيث الشدة يحدث التكاثف ويتشكل السائل.

سنتفحص في هذا الجزء من الفصل الأول خواص السوائل وفق طبيعة الدقائق التي تؤلف السائل. كما سننظر أيضا في العوامل التي تؤثر في الانتقال بين الحالات الثلاث الصلبة والسائلة والغازية.

1 ـ 35 الخواص العامة للسوائل

يتألف السائل من جزيئات تتحرك حركة دائمة وعشوائية، ويعاني كل من هذه الجزيئات البلايين الكثيرة من الصدمات في الثانية الواحدة، ومع ذلك فإن قوى التجاذب القوية بين الجزيئات (قوى قطبية أو هيدروجينية أو من نمط قوى فاندرفالس) تمنعها من الحركة حركة حرة، أو من الابتعاد بعضها عن بعض كما في الغاز. ومن جهة أخرى لا تكون جزيئات السائل قريبة بعضها من بعض أو متراصة كما هي الحال في الجسم الصلب * ، لذلك تبدي السوائل مميزات تضعها في مكان ما بين الحالة الغازية الفوضوية والحالة الصلبة الجيدة التنظيم. وندرج فيما يلي أهم هذه الصفات :

* باستثناء الجليد الأقل كثافة من الماء.

أ ـ الحجم والشكل :

إن قوى التجاذب في السائل هي من الشدة بما يكفي لتقييد الجزيئات والحد من حركتها المستمرة في داخل حجم محدد، إلا أنها ليست من الشدة بشكل يجعل هذه الجزيئات تحافظ على مواقع محددة داخل السائل. وفي الحقيقة تكون الجزيئات ـ في داخل حدود حجم السائل ـ حرة الحركة الواحد فوق الآخر وحوله، مما يسمح للسائل بالسيلان، لذلك يحافظ السائل على حجم محدد، لكن شكله ـ بسبب قابليته للسيلان ـ يتوقف على شكل الوعاء المحتوي عليه.

ب ـ الانضغاط والتمدد :

تمسك قوى الجذب بالجزيئات في السائل قريبة بعضها من بعض، لذلك ليس لازدياد الضغط إلا فعل صغير في الحجم بسبب الحيز الحر الصغير الذي تستطيع الجزيئات أن تتجمهر ضمنه، مما يجعل السوائل من الناحية العملية غير ضغوطة. وبالمثل لا تسبب التغيرات في درجة الحرارة إلا تغيرات حجمية صغيرة (إذا ما قورنت بالغازات). وتميل الحركة الجزيئية المتزايدة المرافقة لارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة المسافات ما بين الجزيئية، إلا أن قوى التجاذب الشديدة تعاكس ذلك.

ج ـ الانتشار DIFFUSION :

عندما يمتزج سائلان تنتشر جزيئات أحد السائلين في كل مكان تكون فيه جزيئات السائل الآخر، لكن هذا الانتشار يكون أبطأ مما يلاحظ عندما يمتزج غازان.

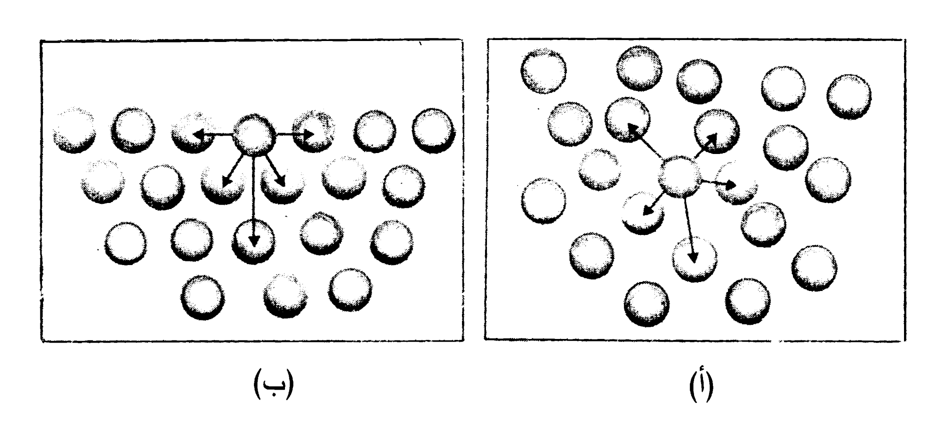
ويمكننا أن نرى انتشار سائلين بإضافة كمية صغيرة من الحبر على شكل قطرات إلى شيء من الماء. إن قطرة الحبر عندما ترتطم بالماء كقطرة مركزة تنتشر ببطء في جميع أنحاء الماء. ويحدث هذا الانتشار لأن الجزيئات في كلا السائلين قادرة على التحرك في جميع أنحاء الوعاء. ومع ذلك فإن كل جزيء يعاني ـ قبل أن يرحل بعيدا ـ بلايين الصدمات، وذلك لأن الجزيئات في كلا السائلين قريبة بعضها من بعض. وتكون المسافة الوسطى بين الصدمات، والتي يطلق عليها اسم المسار الحر الوسطي MEAN FREE PATH **أقصر بكثير في السوائل مما هي في الغازات التي تكون الجزيئات فيها بعيدة نسبيا بعضها عن بعض. لذلك تكون السوائل أبطأ انتشارا بكثير من الغازات.**

د ـ التوتر السطحي SURFACE TENSION :

يتحرك كل جزيء في السائل حركة دائمة بتأثير الجزيئات المجاورة له، ويكون إحساس الجزيء الموجود بالقرب من منتصف كمية من السائل بجيرانه الجاذبين له هو نفسه تقريبا في جميع الاتجاهات (الشكل 1 ـ 40 أ). أما الجزيء عند سطح السائل فلا يكون محاطا تماما، وهو لا تجذبه نتيجة لذلك سوى الجزيئات الواقعة تحته وإلى جانبه (الشكل 1 ـ 40 ب).

لذلك فإن الجزيئات الموجودة على السطح تنجذب في اتجاه ينحو نحو داخل السائل مما يجعلها تنسحب إلى الداخل. وينشأ أكثر الأوضاع استقرارا عندما يكون عدد الجزيئات التي تعاني قوى الجذب غير المتساوية هذه، أصغريا. ويتحقق هذا الشرط عندما تكون مساحة سطح السائل أصغر ما يمكن. ويفسر هذا الميل في السوائل إلى جعل مساحة سطحها أصغر ما يمكن، ما نلاحظ من أن الماء مثلا يغدو على شكل كريات عندما يرش على سطح صلب صقيل ونظيف، كما يفسر أيضا الشكل الكروي لقطيرات المطر. ونستخدم هذه الظاهرة في المختبر عندما نصقل طرف أنبوب الزجاج بالحرارة فما إن يلين الزجاج حتى تغدو أطرافه ذات الزوايا الحادة مستديرة لأن قوى الجذب إلى داخل الزجاج تميل إلى إنقاص مساحة السطح.

يتوقف مقدار العمل اللازم لجعل سطح السائل منبسطا على شدة القوى المتجهة نحو الداخل، وهو يدعى **التوتر السطحي** للسائل. ويكون التوتر السطحي تابعا أيضا لدرجة حرارة السائل. ولما كان ازدياد درجة الحرارة (التي تزيد الطاقة الحركية للجزيئات الفردية) ينقص فعالية قوى الجذب ما بين الجزيئية، لذلك ينقص التوتر السطحي بارتفاع درجة الحرارة.



الشكل (1 ـ 40)

قوى التجاذب ما بين الجزيئية في السوائل

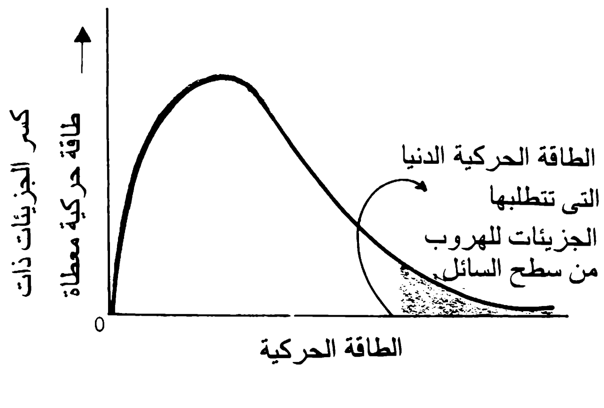
(أ) الجزيء قرب مركز السائل.

(ب) الجزيء عند سطح السائل.

هـ ـ التبخر EVAPORATION :

تعاني الجزيئات في السائل وباستمرار صدمات مرنة تؤدي إلى توزع في السرع الجزيئية الفردية، وبالطبع في الطاقات الحركية. وكما ذكر في الفقرة (1 ـ 9) فإنه حتى في درجة الحرارة العادية هنالك نسبة مئوية صغيرة في جزيئات السائل تتميز بطاقات حركية كافية للتغلب على قوى الجذب التي تعمل في السائل، فيكون بإمكانها بالتالي الافلات من خلال

السطح إلى الحالة الغازية، أي أن السائل يتبخر. ويمثل الشكل (1 ـ 41) توزعا نموذجيا للطاقات الحركية للجزيئات في سائل، وفيه توافق المساحة المظللة الكسر من العدد الكلي للجزيئات التي تتمتع بطاقة حركية تكفي للتبخر. ولما كان إخراج الطلاب الأذكياء من امتحان أحد المقررات يخفض نسبة النجاح في امتحان المقرر، كذلك فإن فقد الكسر من الجزيئات الأعلى طاقة بسبب التبخر يقود إلى خفض في الطاقة الحركية الوسطى للجزيئات المتبقية. وبما أن درجة الحرارة تتناسب طردا مع الطاقة الحركية الوسطى، فإن انخفاض هذه الطاقة يؤدي إلى انخفاض في درجة حرارة السائل عند تبخره. وما إحساسنا بالبرد بعد الاستحمام إلا لأن تبخر الماء من أجسامنا يسحب الحرارة منها، وما تبخر التعرق من أجسامنا إلا الآلية التي تتحكم بها أجسامنا في درجة حرارتها.



الشكل (1 ـ 41)

توزع الطاقة الحركية في سائل

وإذا كان على سائل ما كالماء مثلا أن يستمر بالتبخر من وعائه، فإن عليه أن يمتص الحرارة مباشرة مما يجاوره كي يسد النقص في الطاقة التي تبددها الجزيئات التي تهجر السائل. فإذا كانت درجة حرارة الجوار مرتفعة، كان تقديم الحرارة ممكنا بسرعة أكبر مما لو كان الجوار باردا. وهكذا يتبخر الماء في الأيام الحارة الجافة بسرعة أكبر من سرعة تبخره في الأيام الباردة الجافة.

1 ـ 36 حرارة التبخر

تمثل حرارة التبخر المولية MOLAR HEAT OF VAPORATION التي يشار إليها بـ (ΔH_{vap}) مقدار الطاقة التي ينبغي تقديمها الى مول واحد من سائل لتحويله إلى مول واحد من بخار في درجة الحرارة نفسها. ويستخدم الحرف الاغريقي Δ (دلتا) عادة للرمز إلى التغير، وهو في هذه الحالة تغير في المحتوى الحراري (المقدار الكلي للطاقة الحرارية) للمادة

عندما يعاني تغيرا من حالة سائل إلى حالة بخار. وهذا التغير في المحتوى الحراري يساوي الطاقة المحتواة في المادة في حالتها الأخيرة (بخار) منقوصا منها الطاقة التي تمتلكها المادة وهي في حالتها الابتدائية (سائل). وهكذا :

$$\triangle H_{vap} = H_{vap} - H_{liq}$$

وعمليا لا يمكن قياس H_{vap} ولا H_{liq}، إلا أن بالامكان قياس الفرق بينهما ($\triangle H_{vap}$).

تمرين (1 ـ 18) : إذا علمت أن حرارة تبخر الماء تساوي 9،71 حَرَّة/مول (كيلو كالوري/مول) (Kcal/mol) فما هي الطاقة الحرارية اللازمة لتحويل 1،0 لتر من الماء إلى بخار ؟

الحـــل : لما كانت كثافة الماء 1 غ/مل فإن 1،0 لترا من الماء يزن 1000 غ، لذلك تؤول المسألة إلى عملية حسابية ثلاثية :

كل مول ماء يحتاج إلى 9،71 حرة ليتحول إلى بخار
أي كل 18،0 غ ماء تحتاج إلى 9،71 حَرَّة لتتحول إلى بخار
1000 غ ماء تحتاج إلى س حَرَّة لتتحول إلى بخار

$$\text{س} = \frac{1000 \text{ غ} \times 9،71 \text{ حرة}}{18،0 \text{ غ}} = 540 \text{ حَرَّة}$$

يعد المقدار $\triangle H_{vap}$ قياسا جيدا لشدة قوى الجذب التي تعمل في السائل. ونجد في الجدول (1 ـ 10) قيم $\triangle H_{vap}$ لعدة مواد.

فإذا نظرنا إلى سلسلة ضروب الهيدروكربون من CH_4 إلى $C_{10}H_{22}$ فإننا نلاحظ ازديادا ثابتا في $\triangle H_{vap}$ بازدياد الوزن الجزيئي. ولما كانت هذه المركبات مركبات غير قطبية فإن قوى الجذب الوحيدة التي توجد ما بين جزيئاتها هي قوى لندن (قوى فاندرفالس). لقد أشرنا سابقا إلى أن شدات قوى لندن تتعلق على الأقل جزئيا بعدد الذرات في الجزيئات التي تحتوي على العناصر نفسها. فإذا نظرنا بإمعان أشد إلى ضروب الهيدروكربون في الجدول (1 ـ 10) فإننا نجد أن بانتقالنا من CH_4 إلى $C_{10}H_{22}$ يزداد طول السلسلة الكربونية كما يتضح من الشكل (1 ـ 42). وبازدياد طول الجزيء يزداد على طوله عدد المواقع التي يتاح فيها لقوى لندن ممارسة تأثيرها في الجزيئات الأخرى. فالجزيء الطويل السلسلة يتم التشبث به والحالة هذه في أماكن أكثر مما في حالة الجزيء القصير السلسلة، ولذلك ينبغي تقديم مزيد من الطاقة لتحويل مثل هذه الجزيئات الطويلة السلسلة من السائل إلى البخار، وتكون النتيجة ازدياد $\triangle H_{vap}$ بازدياد طول السلسلة.

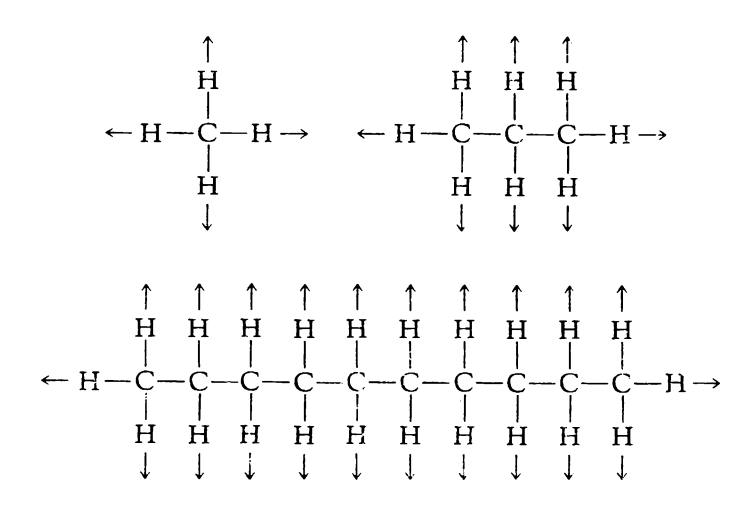
وهناك عامل آخر يؤثر في شدة قوى لندن ألا وهو عدد الالكترونات في الجزيء فإذا تفحصنا جزيئات لها الصيغة العامة نفسها كالهالوجينات 2) (Br_2 Cl_2 , F_2) فإننا نجد أن

المركب	ΔH_{vap} حرة / مول	ΔH_{vap} كيلو جول / مول	نقطة الغليان (° م)
CH_4	2.20	(9.20)	161 —
C_2H_6	3.3	(14)	89 —
C_3H_8	4.32	(18.1)	30 —
C_4H_{10}	5.32	(22.3)	0
C_6H_{14}	6.83	(28.6)	68
C_8H_{18}	8.10	(33.9)	125
$C_{10}H_{22}$	8.56	(35.8)	160
F_2	1.56	(6.52)	188 —
Cl_2	4.88	(20.4)	34.6 —
Br_2	7.34	(30.7)	59
HF	7.21	(30.2)	17
HCl	3.60	(15.1)	84 —
HBr	3.90	(16.3)	70 —
HI	4.34	(18.2)	37 —
H_2O	9.71	(40.6)	100
H_2S	4.49	(18.8)	61 —
NH_3	5.63	(23.6)	33 —
PH_3	3.49	(14.6)	88 —
SiH_4	2.95	(12.3)	112 —

الجدول (1 ـ 10)
حرارة التبخر ونقاط الغليان

للجزيئات الكبيرة ΔH_{vap} أكبر مما للجزيئات الصغيرة. فعند الانتقال من F_2 إلى Br_2 يزداد عدد الالكترونات في الجزيء وتغدو الجزيئات أكبر حجما. وعندما يزداد الحجم يزداد بعد الالكترونات الخارجية عن النوى ويضعف التشبث بها. وبسبب ذلك تكون السحابة الالكترونية للجزيء الكبير أسهل تشوها وأسهل إنشاء لثنائيات الأقطاب الآنية المسؤولة عن قوى لندن.

يشار إلى سهولة تشوه السحابة الالكترونية **بقابلية الاستقطاب** POLARI ZABILITY، ونتيجة لذلك تكون قوى لندن بين الجزيئات المؤلفة من ذرات كبيرة كالبروم سهلة الاستقطاب أشد مما هي بين الجزيئات المؤلفة من ذرات صغيرة كالفلور. لذلك تزداد $\triangle H_{vap}$ من F_2 إلى Br_2.



الشكل (1 ـ 42)

تزداد قوى التجاذب بازدياد طول السلسلة، وذلك لازدياد مواقع التأثير المتبادل مع الجزيئات الأخرى القريبة فتزداد قوى لندن الجاذبة.

عندما ننظر إلى هاليدات الهيدروجين من HF إلى HI نجد أن التغير المتوقع في حرارة التبخر $\triangle H_{vap}$ بتغير الوزن الجزيئي قد انقلب بين HF و HCl. وفي الواقع يتمتع HF بحرارة تبخر أعلى بكثير من حرارة تبخر أي من المركبات HX الأخرى. وينسب هذا السلوك الشاذ إلى وجود الارتباط الهيدروجيني بين الجزيئات. وما هذا الارتباط إلا فعل متبادل (ثنائي القطب ـ ثنائي القطب) شديد يمكن أن يحدث عندما يرتبط الهيدروجين ارتباطا مشتركا بعنصر صغير شديد الكهرسلبية. ونجد الشيء ذاته في حرارتي تبخر H_2O و H_2S، وكذلك حرارتي تبخر NH_3 و PH_3، حيث يكون الارتباط الهيدروجيني واضحا في H_2O و NH_3 وقليل الأهمية في H_2S و PH_3. إن ذرات الأكسجين والفلور والآزوت جميعها ذرات صغيرة، وهي أشد العناصر كهرسلبية في الجدول الدوري، في حين أن العناصر الواقعة تحتها أكبر حجما وأقل كهرسلبية بكثير. وهكذا نتوقع ألا يكون الارتباط الهيدروجيني هاما إلا في H_2O و HF و NH_3، ويتم بلوغ السلوك «النظامي» في هيدريدات المجموعة IV A حيث تكون حرارة تبخر الميثان CH_4 أقل من حرارة تبخر السيلان SiH_4. وهنا لا يكون للميثان CH_4 ولا للسيلان SiH_4 ميل إلى الارتباط الهيدروجيني لانخفاض كبر سلبية كل من C و Si.

1 ـ 37 ضغط البخار VAPOR PRESSURE

إذا تبخر سائل في وعاء مفتوح فسيختفي جميع السائل في آخر الأمر لأن الجزيئات التي انفلتت من السائل في الطور البخاري تنتشر آنيا في الجو. ولكن ماذا يحدث لو وضعت الكمية نفسها من السائل في وعاء مغلق في درجة الحرارة نفسها ؟ في هذه الحالة سينقص حجم السائل مبدئيا، ولكنه يصبح ثابتا في آخر الأمر. فإذا رصدنا ضغط الغاز فوق السائل فإننا نجد أنه يزداد مبدئيا، ومن ثم يتوقف عند قيمة ثابتة. ويمكن تفسير ذلك كما يلي :

تبدأ الجزيئات ذات الطاقات الحركية المرتفعة بهجر السائل متبخرة إلى الطور البخاري الذي يصطادها. وينبغي أن يترافق فقد الجزيئات من السائل مع نقصان في حجم السائل. وفي الوقت نفسه يُشغل الحيز الكائن فوق السائل بمزيد من الجزيئات الغازية، ويزداد ضغط البخار. وبازدياد عدد جزيئات الغاز المتحركة حركة عشوائية يزداد أيضا عدد الصدمات بالجدران في الحجم المحصور. وأحد هذه الجدران هو سطح السائل نفسه الذي يصيد أيا من الجزيئات ذات الطاقات الحركية المنخفضة التي تصطدم به وهكذا يحدث التكاثف كما يحدث التبخر (البخر) على سطح السائل.

وفي آخر الأمر يغدو عدد جزيئات البخار كبيرا بما يكفي لجعل السرعة التي يتكاثف فيها البخار تساوي تماما السرعة التي يتبخر فيها السائل، ولا يحدث مزيد من التغير في حجم السائل أو في الضغط الذي يمارسه بخاره. فالتبخر والتكاثف لا زالا يجريان، ولكن دون تغير في حجم السائل أو في ضغط البخار. في هذه النقطة يقال عن السائل انه في **توازن تحريكي** DYNAMIC EQUILIBRIUM مع بخاره. ويدعى الضغط الذي تمارسه كمية من البخار فوق السائل، في وضع التوازن **باسم البخار التوازني** EQUILIBRIUM VAPOR PRESSURE للسائل. ويتوقف ضغط بخار السائل على السهولة التي تستطيع بها جزيئاته أن تترك السائل وتدخل في الحالة البخارية. فالسوائل التي تكون فيها قوى الجذب ما بين الجزيئية شديدة، يكون ضغط بخارها منخفضا، والسوائل التي تكون فيها قوى الجذب ضعيفة، يكون ضغط بخارها مرتفعا.

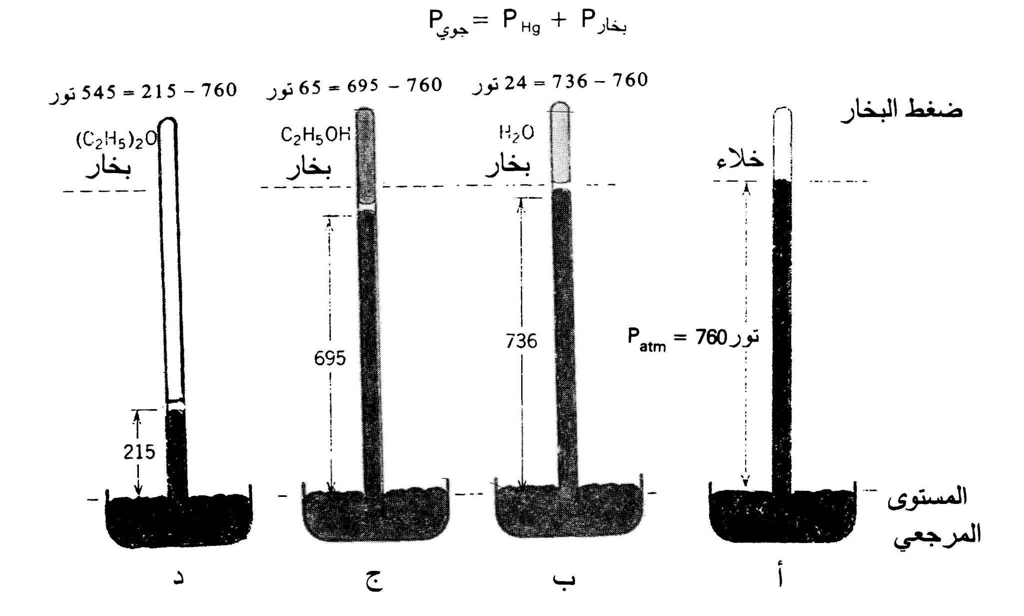
وبما أن ارتفاع درجة حرارة السائل يزيد في عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة كافية للتغلب على قوى الجذب، فعلى ضغط البخار أن يزداد بازدياد درجة الحرارة. وهكذا كلما أعطي ضغط بخار ينبغي تحديد درجة الحرارة التي قيس فيها.

ومن الطرائق التي يمكن بها تحديد ضغط بخار السائل الطريقة التي تستخدم مقياس الضغط الجوي كما يرى في الشكل (1 ـ 43). وفيها يقاس ارتفاع الزئبق في مقياس الضغط قبل إضافة أي سائل قياسا دقيقا. ثم يضاف السائل المطلوب تحديد ضغط بخاره إلى مقياس الضغط بواسطة قطارة، ويسمح له بالصعود إلى قمة الزئبق في العمود كما يرى في الشكل (1 ـ 43) (إن أغلب السوائل أقل كثافة من الزئبق، ولذلك تطفو على سطحه). ويعد الحيز

الكائن فوق عمود الزئبق في الشكل (1 ـ 43 أ) من أجل جميع الأغراض العملية ـ فراغا * وهو لا يمارس أي ضغط فعلي على الزئبق. وأما الحيز الكائن فوق الزئبق في ب، ج، د، من الشكل (1 ـ 43) فمملوء بمقدار صغير من السائل ومن بخاره. وما إن يبدأ السائل بالتبخر حتى يسبب ضغط البخار المحصور انخفاض مستوى الزئبق في العمود، ولا يغدو ارتفاع عمود الزئبق مستقرا إلا عندما يتوازن السائل والبخار. ويكون الضغط الكلي على المستوى المرجعي خارج كل مقياس ضغط مساويا الضغط الجوي $P_{جوي}$. أما الضغط الكلي داخل مقياس الضغط على المستوى المرجعي فهو P'_{Hg}، أي الضغط العائد إلى عمود الزئبق بالاضافة إلى $P_{بخار}$، أي الضغط الذي يمارسه البخار عند التوازن مع سائله. أما الضغط الاضافي الذي يمارسه وزن مقدار صغير من السائل على قمة العمود فصغير يمكن إهماله.

لذلك تتحقق عند التوازن في كل مقياس ضغط المعادلة التالية :

$$P_{جوي} = P_{Hg} + P_{بخار}$$



الشكل (1 ـ 43)
ضغط بخار الماء والكحول الأثيلي والايثر الأثيلي

نلاحظ من هذا الشكل أن ضغط عمود الزئبق في التجربة (ب) يساوي 736 مم، و في التجربة (ج) 695 مم، وفي التجربة (د) 215 مم على الترتيب. لذلك يكون ضغط بخار الماء

---

* إن للزئبق نفسه ضغط بخار محدد (حوالي 10^{-3} تور في درجة الحرارة العادية)، ولذلك ينبغي ألا يترك في وعاء مفتوح بسبب علو سميته.

في الدرجة 25° م مساويا 24 تور، وضغط بخار الغول الاثيلي 65 تور، وضغط بخار الايثر الاثيلي 545 تور. ويتمتع الماء من بين السوائل الثلاث في مثالنا هذا بأخفض ضغط بخار، لذلك ينبغي أن يتمتع بأشد قوى جذب ما بين جزيئية. ومن جهة أخرى يتمتع الايثر الاثيلي بأعلى ضغط بخار بين السوائل الثلاثة، وهذا يعني أنه يتمتع بقوى جذب ضعيفة نسبيا.

1 ـ 38 تطبيق مبدا لوشاتوليه على التوازن بين حالات المادة

يمكن تمثيل التوازن التحريكي بين سائل وبخاره بالمعادلة :

$$\text{سائل} \rightleftharpoons \text{بخار}$$

فالسهمان المزدوجان يعنيان أن سرعة التبخر تساوي سرعة التكاثف. فإذا ما جعلنا هذا النظام يضطرب مستخدمين أية طريقة كانت بحيث لا يكون في حالة توازن فإن تغيرا يحدث ليعيد النظام إن أمكن إلى التوازن. ففي مثالنا السابق الذكر يسبب الازدياد في حجم البخار الاخلال في توازن النظام. ونرى عندئذ أن مزيدا من السائل يتبخر حتى يعود التوازن إلى سابق عهده. وفي المعادلة السابقة يتوافق هذا مع التحول المقروء من اليمين إلى اليسار أي سائل ــــ بخار، وينتج منه «وضع جديد للتوازن» ينقص فيه السائل ويزداد البخار. وبهذا الشكل ينزاح التوازن نحو اليسار عند تغير أحد شروط التوازن الذي هو حجم البخار. ويدعى الأساس الذي يتحكم بانزياح التوازن عند تغير واحد أو أكثر من شروط التوازن **بمبدالوشاتولييه** * الذي ينص على ما يلي : **عندما يتغير أحد شروط جملة موجودة في حالة توازن تحريكي فإن الجملة تنزاح إلى وضع توزاني جديد يبطل (ولو جزئيا) أثر العامل المتغير.**

لنطبق مثلا مبدأ لوشاتوليه على وصف تغيرات فعل الضغط في التوازن سائل ـ بخار. فعندما يكون التغير المطبق نقصانا في الضغط يسببه ازدياد في حجم الوعاء، فإن التوازن ينزاح بالاتجاه الذي يعيد الضغط إلى قيمته الابتدائية. ففي هذا المثال، يستطيع الضغط أن يزداد إذا ما دخل مزيد من الجزيئات الطور البخاري، أي إذا ما تبخر شيء إضافي من السائل. وهكذا تكون النتيجة تبخر قسم من السائل وازدياد كمية البخار. أي أن التوازن السابق ينزاح نحو اليسار وإذا ازداد الحجم ازديادا كافيا فإن جميع السائل سيتبخر، ولن يتم بلوغ التوازن من جديد.

ونتوقع بأسلوب مماثل أن يقود ارتفاع الضغط في الجملة المتوازنة إلى نقصان في كمية البخار، وبالطبع إلى ازدياد موافق في مقدار السائل. وهكذا يمكن أن نستنتج عموما أن ازديادا في الضغط في نظام متوازن هو في صالح إنتاج طور أكثر كثافة، في حين أن النقصان في الضغط هو في صالح إنتاج طور أقل كثافة.

---

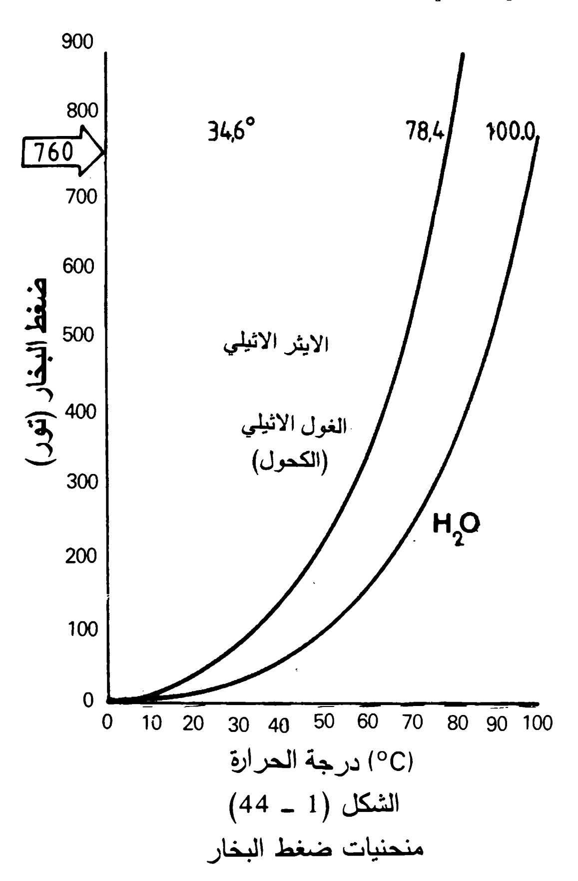
* اقترح هنري لوشاتوليه الأستاذ في باريس قانونه الهام «قانون الفعل» عام 1888.

ويمكن أيضا وصف تغيرات درجة الحرارة في توازن ما باستخدام مبدا لوشاتوليه. يعمل ازدياد درجة حرارة نظام في وضع التوازن في صالح امتصاص للطاقة (تغير ماص للحرارة). وهذا يعني أن ازدياد درجة الحرارة في نظام يتوازن فيه سائل وبخار يجعل مزيدا من السائل يتبخر، وذلك لأن هذا الاجراء ماص للحرارة، وان خفض درجة الحرارة (أي امتصاص الحرارة من الجملة) يعمل في صالح تحرير الطاقة، الذي هو تغير ناشر للحرارة. فما أن تنخفض درجة الحرارة في توازن سائل ـ بخار حتى يتكاثف مزيد من الجزيئات إلى الطور السائل محررا حرارة ومؤديا بالتالي إلى إبطال أثر التغير قدر الامكان.

1 ـ 39 منحنيات ضغط البخار للسوائل

لما كان ضغط بخار السوائل تابعا لدرجة الحرارة فإن بالامكان تحديد ضغط البخار هذا باستخدام الجهاز نفسه الموصوف في الشكل (1 ـ 43) بتغيير درجة الحرارة المحيطة.

ويوضح الشكل (1 ـ 44) بيانيا المعطيات المتجمعة من تجارب أنجزت على الماء والغول (الكحول) الايثيلي وثنائي ايثيل الايثير.



الشكل (1 ـ 44)
منحنيات ضغط البخار

نرى من هيئات المنحنيات في الشكل أن ضغط البخار يتغير ببطء نسبي في درجات الحرارة المنخفضة عند ازدياد درجة الحرارة، في حين تكون التغيرات في درجات الحرارة المرتفعة أكثر سرعة. فالنقاط على طول المنحنى في هذا الشكل تمثل مجموعات مؤتلفة من الضغوط ودرجات الحرارة التي ينبغي تحقيقها كي يكون السائل متوازنا مع بخاره. تنتهي هذه المنحنيات في درجة حرارة تدعى **الدرجة الحرجة** CRITICAL TEMPERATURE (Tc) التي تكون الحركة الجزيئية فوقها من العنف ما يجعل المادة توجد في حالة وسط بين السائل والغاز. وبعبارة أخرى، **إن درجة الحرارة الحرجة هي درجة الحرارة التي لا تستطيع المادة فوقها أن توجد في حالة سائل مهما كان الضغط المطبق عليها.**

ويدعى الضغط الذي ينبغي تطبيقه على مادة في درجة حرارتها الحرجة كي تبلغ التوازن باسم **الضغط الحرج**. ويبين الجدول (1 ـ 11) بعض المواد مع درجات حرارتها الحرجة الموافقة وضغوطها الحرجة.

المركب	Tc (م°)	Pc (جــو)
الميثـــان	82,1 ـ	45,8
الايثــــان	32,2	48,2
البنـــزن	288,9	48,6
النشادر (الأمونيا)	132,5	112,5
ثنائي أكسيد الكربون	31	72,9
المــــاء	374,1	217,7
الهليـــوم	267,8 ـ	2,3

الجدول (1 ـ 11)

درجات الحرارة والضغوط الحرجة الموافقة لبعض المواد

ليس من المستغرب أن نجد علاقة كمية بين ضغط البخار ودرجة الحرارة وحرارة التبخر وذلك لعلاقة كل من ضغط البخار ودرجة الحرارة التي يحصل عندها التبخر بقوى الجذب بين الجزيئات.

لقد وجد تجريبيا أنه إذا رسمنا لوغاريتم ضغط البخار (log P) مقابل مقلوب درجة الحرارة ($\frac{1}{T}$) حصلنا على خط مستقيم، على الأقل فوق مجالات قصيرة نسبيا من درجات الحرارة، كما يلاحظ في الشكل (1 ـ 45). ويمكن عموما وصف أي خط مستقيم بمعادلة من الشكل :

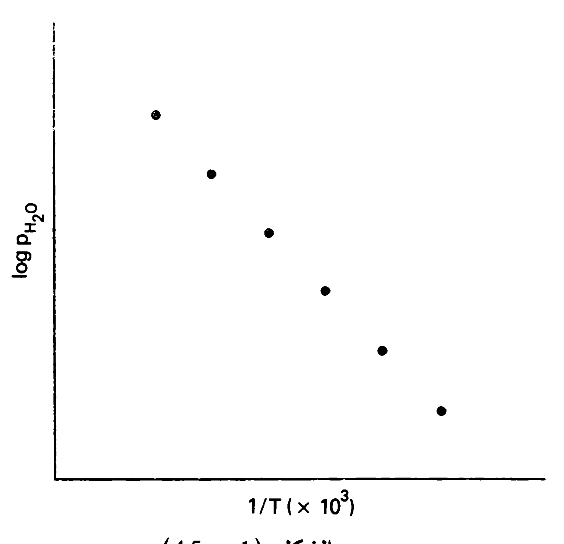
$$y = b + m x$$

حيث m هو ميل الخط، و b تقاطع الخط مع المحور العمودي ويمكننا أن نكتب في الحالة المعنية :

$$\log P = b + m \left(\frac{1}{T}\right)$$

ويمكن البرهان، بدءا من منطلقات نظرية، على أن ميل الخط السابق يتعلق بحرارة التبخر

$$m = \frac{-\triangle H_{vap}}{2,303\ R}$$



الشكل (1 ـ 45)
علاقة ضغط بخار الماء مع درجة الحرارة في المجال 298 ـ 323 كلفن

عندما نستخدم R في الحسابات بقيمة قدرها 8،31 جول/مول كلفن تكون وحدات حرارة التبخر($\triangle H_{vap}$) جول/مول.

وإذا كانت R = 1,99 حريرة/مول. كلفن كانت وحدات حرارة التبخر مقدرة بالحريرة/مول.

ينتج عن ذلك أن العلاقة بين حرارة التبخر ($\triangle H_{vap}$) وضغط البخار تعطى بالمعادلة التالية :

$$\log\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{-\triangle H_{\text{تبخر}}}{2,303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

وهي تسمى معادلة كلوزيوس ـ كلابيرون تخليدا للفيزيائي الألماني كلوزيوس والمهندس الفرنسي كلابيرون.

ففي هذه المعادلة P_1 هو ضغط البخار عندما تكون درجة حرارة السائل T_1 , P_2 هو ضغط البخار في درجة الحرارة T_2.

يمكن استخدام العلاقة السابقة لحساب حرارة التبخر إذا كان ضغط البخار معروفا في درجتي حرارة مختلفتين. كما يمكن استخدامها لحساب ضغط البخار في درجة حرارة معينة شريطة معرفة حرارة التبخر وضغط البخار في درجة حرارة أخرى.

تمرين (1 ـ 19) : إذا علمت أن ضغط بخار رباعي كلوريد الكربون يساوي في الدرجة 25° م القيمة 115 مم زئبق، وفي الدرجة 40° م القيمة 216 مم زئبق. فاحسب حرارة تبخر CCl_4 بالكيلو جول/مول.

الحـــــل : للحصول على $\triangle H_{vap}$ يجب أن نعوض قيم الضغطين P ودرجتي الحرارة T في معادلة كلوزيوس ـ كلابيرون، وأن نحل المعادلة للحصول على حرارة التبخر.

لنبدأ بتنظيم المعطيات :

$P_1 = 115$ مم زئبق ، $T_1 = 25 + 273 = 298$ كلفن

$P_2 = 216$ مم زئبق ، $T_2 = 40 + 273 = 313$ كلفن

وبالتعويض في المعادلة باستخدام R = 8,31 جول مول$^{-1}$ كلفن$^{-1}$ نحصل على :

$$\log\left(\frac{115}{216}\right) = \frac{-\triangle H_{vap}}{(2,303)\ (8,31)}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313}\right)$$

$\triangle H_{vap} = 3,25 \times 10^4$ جول/مول

ولما كان : 1 كيلو جول = 10^3 جول

إذن : $\triangle H_{vap}$ = 32,5 كيلو جول/مول

ملاحظة :

تتحول الغازات في الدرجات العالية من الحرارة إلى حالة تشترك فيها الجزيئات والذرات والأيونات ذات الشحنة الموجبة مع الالكترونات. يطلق على هذه الحالة من المادة اسم حالة البلازما Plasma، وعلى سبيل المثال يكون النيتروجين، بالدرجة K 10,000 وتحت ضغط جوي واحد، على شكل خليط من الجزيئات N_2 والذرات N والأيونات N^+ إضافة إلى الالكترونات، ويكون ثنائي أوكسيد الكربون بالدرجة K 20,000 وتحت ضغط جوي 10^{-4}، على شكل خليط من الأيونات C^{2+}، O^+ و O^{2+} بالاضافة إلى الالكترونات.

تتزايد تراكيز الأيونات الموجبة وقيم شحنها بتزايد درجة الحرارة وتناقص الضغط. تظهر الحالة «بلازما» أثناء التفاعلات النووية وعند اشتغال محركات الصواريخ الضخمة وبصفة عامة كلما بلغت درجة الحرارة قيمة عالية. تعتبر الحالة بلازما الحالة الأساسية للمادة المكونة للحجوم.

1 ـ 40 نقطة الغليان

تعرف درجة الحرارة التي يساوي فيها ضغط البخار الضغط الجوي باسم **نقطة غليان** السائل. يكون ضغط البخار في درجة الحرارة هذه مرتفعا ارتفاعا كافيا يُحدث التبخر في نقاط مختلفة في كل مكان من السائل. وهكذا يترافق الغليان مع تشكل فقاعات، وتتشكل هذه الفقاعات في الوقت نفسه في بقع متعددة في السائل * .

عندما تتشكل فقاعة في داخل السائل، فإن السائل الذي كان يشغل أصلا حيزها هذا، يُدفع جانبا، ويجبر السائل في الوعاء على الارتفاع معاكسا الضغط المتجه نحو الأسفل والذي يمارسه الضغط الجوي. ويعود ذلك إلى الضغط الذي يطبقه البخار في داخل الفقاعة والذي يدفع سطح السائل إلى الأعلى ضد الضغط الجوي. ولا يمكن حدوث الغليان إلا عندما يغدو ضغط بخار السائل مساويا الضغط الجوي السائد. فإذا كان أقل من ذلك فإن الضغط الجوي يجعل الفقاعة تنهار.

وطالما بقيت الفقاعات تتشكل في داخل السائل، أي طالما بقي السائل يغلي، فإن ضغط بخار السائل يبقى مساويا الضغط الجوي. وبما أن الضغط الجوي ضغط ثابت فإن درجة

* أول ما تطبق الحرارة على سائل يبدأ الكثير من الفقاعات الصغيرة بالتشكل. وتعود هذه الفقاعات الصغيرة إلى طرد الغازات المنحلة، وهي لا تعني أن السائل قد بدأ بالغليان، أما الفقاعات التي نعنيها هنا فهي الفقاعات الكبيرة المتشكلة خلال الغليان.

حرارة السائل الذي يغلي تبقى هي دائما نفسها. ولا تسبب الزيادة في سرعة تزويد السائل ـ الذي يغلي ـ بالحرارة إلا بزيادة السرعة التي تتشكل بها الفقاعات. فسرعة غليان السائل تزداد، لكن درجة حرارته لا ترتفع.

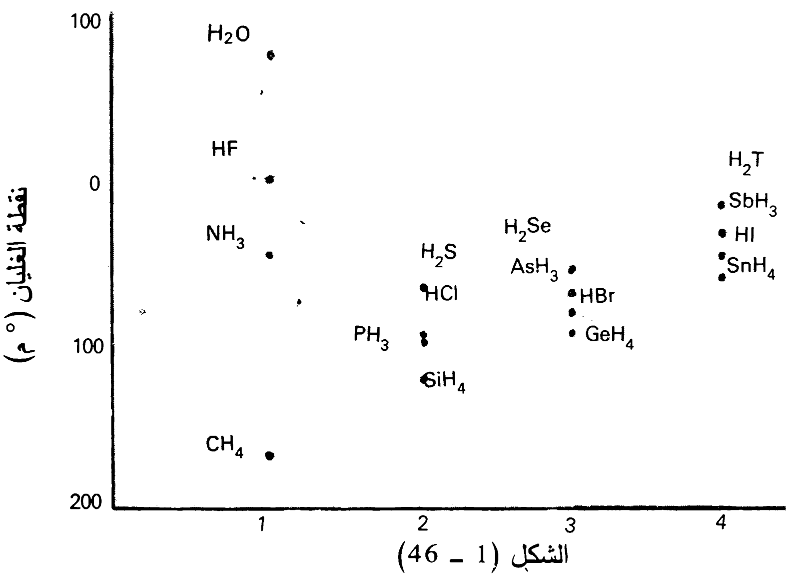
من الواضح من المناقشة السابقة الذكر أن نقطة غليان سائل معين تتوقف على الضغط الجوي السائد. وهكذا تعد نقطة غليان سائل تحت جو واحد (760 مم زئبق) بمثابة نطقة **الغليان المعيارية أو النظامية** STANDARD OR NORMAL BOILING POINT فنقطة الغليان النظامية للماء هي 100° م. وتزداد نقطة الغليان في الضغوط الأعلى من الضغط الجوي. أما في الضغوط الأخفض من الضغط الجوي (مثلا على قمة جبل) فتنخفض نقطة الغليان.

هذا وتعطى في الجداول المرجعية ودائما نقاط الغليان النظامية ما لم ينص على غير ذلك.

ويستفاد من درجة الحرارة الثابتة التي يحافظ عليها السائل وهو في حالة الغليان عند استخدام الماء لطبخ الاغذية. فما إن يغلي الماء حتى تبقى درجة حرارته في الدرجة 100°م وهي الدرجة المثالية لطبخ الاغذية بسرعة لابأس بها. ومن هنا انبثقت ميزة طنجرة الضغط، ذلك أن نقطة الغليان تتغير بتغير الضغط. فهذه الطناجر توفر الوقت، ذلك أنها تسمح بتحضير الأغذية بسرعة تزيد على سرعة تحضيرها في قدر مفتوح. فالغطاء على طنجرة الضغط يشكل لحاما محكما على القدر، وهو مجهز بصمام تحرير الضغط لتجنيب القدر الانفجار. فالحرارة التي يقدمها القدر تسبب تبخر المزيد من الماء السائل، ونتيجة لذلك يزداد الضغط في داخل القدر إلى الحد الذي يبدأ فيه البخار بالخروج من صمام التحرير. وما أن يرتفع الضغط في داخل طنجرة البخار في هذه النقطة فوق 760 مم زئبق، حتى ترتفع درجة غليان الماء مما يجعل الأغذية أسرع نضجا.

وتعد درجة الحرارة التي يغلي فيها السائل مثالا آخر على خاصية تعطي تقديرا جيدا لشدة قوى الجذب التي تعمل داخل السائل. فالسوائل التي تكون فيها قوى الجذب عالية نسبيا تتمتع بنقاط غليان عالية، في حين أن السوائل ذات قوى الجذب الضعيفة تغلي في درجات حرارة منخفضة نسبيا. ويُري الجدول (1 ـ 10) مثلا أن نزوع نقاط الغليان إلى الارتفاع يوافقه نزوع إلى ارتفاع في حرارات التبخر. ويبرهن الشكل (1 ـ 46) أيضا على ارتباط نقطة الغليان بقوى الجذب ما بين الجزيئية، وفيه المقارنة بين نقاط غليان بعض المركبات الهيدروجينية لعناصر المجموعات IV A , V A , VI A , VII A.

لننظر في مركبات المجموعة IV A أولا لأنها تشكل نموذجا مثاليا تقريبا، فنرى من الشكل أنه ما إن تزداد الأوزان الذرية للعناصر في المجموعة IV A، حتى تزداد نقاط غليان المركبات الهيدروجينية. وبإجراء مناقشة مماثلة لتلك التي وردت في الفقرة (1 ـ 36) عند مناقشة حرارة التبخر المولية فإننا نستنتج انه عندما يزداد الوزن الجزيئي من CH_4 إلى SnH_4 تزداد قوى لندن أيضا. لذلك من المتوقع أن تزداد نقاط غليان هذه السلسلة من المركبات بازدياد أوزانها الجزيئية.



الشكل (1 ـ 46)
نقاط غليان المركبات الهيدروجينية لعناصر المجموعات VII A , VI A , V A , IV A

وباستثناء الأعضاء الأولى للمركبات الهيدروجينية في المجموعات VII A , VI A , V A فإن الميل نفسه يلاحظ أيضا ـ أي يلاحظ ازدياد نقطة الغليان بازدياد الوزن الذري للعنصر في المجموعة، ومع ذلك فإن لأول عضو في كل من هذه المجموعات نقطة غليان عالية نسبيا هي أعلى بكثير مما يتوقع من الأوزان الجزيئية وحدها. فيجب إذن أن تتمتع هذه المركبات بقوى جذب بالاضافة إلى التجاذبات الناجمة عن القطبية وقوى لندن. ويمكن أن يعزى ارتفاع درجة غليان كل من NH_3 , H_2O , HF إلى وجود ارتباط هيدروجيني بعنصر كهرسلبي صغير جدا. لذلك يُتوقع أن يكون أقوى إسهام للارتباط الهيدروجيني هو إسهام العضو الأول في المجموعات VII A , VI A , V A. ويغدو إسهام الأعضاء الأخرى غير هام نسبيا. فالميثان CH_4 غير القطبي والذي لا يستطيع أن يرتبط هيدروجينيا (لأن كهرسلبية الكربون متوسطة القيمة ولا يوجد عليه أزواج إلكترونية غير مشتركة تستطيع أن تشكل روابط هيدروجينية) يتبع النموذج النظامي المستقيم تقريبا ضمن مجموعته.

ان نقطة غليان الماء أعلى من نقطة غليان HF، مع أن الفلور أكثر كهرسلبية من الأوكسيجين، ويبدو أن سبب ذلك هو أن كل جزيء من الماء قادر على تشكيل أربع روابط هيدروجينية مع جزيئات H_2O أخرى، في حين أن جزيء HF لا يشكل إلا رابطتين هيدروجينيتين مع جزيئين آخرين من HF (الشكل 1 ـ 47). وتتجاوز شدة الروابط الهيدروجينية الأربعة في الماء شدة الرابطتين الهيدروجينيتين في HF، رغم أن الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين من HF أقوى من رابطة هيدروجينية وحيدة بين جزيئات H_2O. والارتباط الهيدروجيني في NH_3 هو أكثر ضعفا بكثير من الارتباط الهيدروجيني في H_2O أو

HF نتيجة لأن النيتروجين ليس شديد الكهرسلبية. وهكذا على الرغم من أن بالامكان أن نتخيل تشكيل NH_3 لثلاث روابط هيدروجينية أو أربع، إلا أن الشدة الكلية لهذه الروابط هي من الصغر ما يجعل نقطة غليان NH_3 أخفض من نقطة غليان كل من HF أو H_2O.

HF	H_2O

الشكل (1 ـ 47)
الارتباطات الهيدروجينية في HF و H_2O

1 ـ 41 نقطـة التجمـد

تغدو السوائل أجساما صلبة بنزع الحرارة منها. فما إن تخفض درجة الحرارة حتى يزداد تباطؤ الجزيئات في السائل. فإذا انخفضت درجة الحرارة بما يكفي لقوى الجذب كي تجعل الجزيئات الأبطأ حركة متشبثة بموقعها فإن السائل يبدأ بالتجمد. وكما أشير في الفصل السابق أنه «عند تجمد» الجزيئات في شبكة جيدة الانتظام يتشكل جسم بلوري، في حين أن الجزيئات إذا ما تجمدت بأسلوب عشوائي فإنها تشكل جسما صلبا عديم الشكل. وما إن يتشكل الجسم الصلب حتى تزداد الطاقة الحركية الوسطى للجزيئات الباقية في السائل. وذلك لأن الجزيئات ذات الطاقات الحركية المنخفضة قد تحولت إلى الجسم الصلب. لذلك يجب نزع الحرارة باستمرار إذا أردنا أن يستمر التجمد.

لدينا في الجسم الصلب كما في السائل توزع للطاقات الحركية. وعندما يكون الجسم الصلب على تماس مع سائله، فإن بإمكان الجزيئات العالية الطاقة الكائنة على سطحه أن تفلت من الجسم الصلب وتدخل الحالة السائلة. وفي درجة حرارة ما معينة تدعى نقطة التجمد (FREEZING POINT) أو نقطة الانصهار (MELTING POINT) تكون السرعة التي تترك فيها الجزيئات الجسم الصلب لتدخل السائل هي نفسها السرعة التي تترك فيها الجزيئات الحالة السائلة لتغدو جزءا من الجسم الصلب. وهكذا في نقطة انصهار الجسم الصلب أو نقطة تجمد سائله يستمر التوازن بين السائل والجسم الصلب.

يطلق على المقدار الكلي للحرارة التي ينبغي أن تُنزع كي يتجمد مول واحد من سائل اسم **حرارة التبلور المولية** (أو الحرارة المولية للتبلور **MOLAR HEAT OF CRYSTALLISATION**).

نجد من جهة أخرى أن **حرارة الانصهار المولية** (أو الحرارة المولية للانصهار MOLAR HEAT OF FUSION) **تساوي حرارة التبلور المولية مقدارا لكنها تخالفها إشارة، وهي بالتعريف مقدار الحرارة التي ينبغي تقديمها لصهر مول واحد من جسم صلب**. وبما أنه ينبغي إضافة حرارة لصهر جسم صلب فإن قوى الجذب ينبغي أن تكون أعلى في الجسم الصلب مما هي في السائل كما هو متوقع. لذلك تعد حرارة الانصهار المولية قياسا للفروق بين قوى الجذب ما بين الجزيئية في الجسم الصلب والسائل، أي :

$$\triangle H_{\text{انصهار}} = H_{\text{سائل}} - H_{\text{صلب}}$$

إننا لا نستطيع في الواقع قياس $H_{\text{سائل}}$ و $H_{\text{صلب}}$، بل يمكننا بدلا من ذلك قياس الفرق بينهما، ونلاحظ أن حرارة الانصهار المولية أصغر دائما من حرارة التبخر المولية كما يتبين من الجدول (1 ـ 12). ويعود سبب ذلك إلى أنه عندما ينصهر جسم صلب تحدث تغيرات صغيرة نسبيا في المسافات ما بين الجزيئات. وهي نتيجة لذلك لا تنطوي إلا على تغيرات طاقية صغيرة. أما عندما يتحول سائل إلى بخار فإن المسافات ما بين الجزيئية تزداد ازديادا عظيما، وتحدث نتيجة لذلك تغيرات طاقية كبيرة. وهذا يعني أن مقدار الطاقة المتطلب لجعل جزيئات الجسم الصلب تتغلب على قوى الجذب فيها وتشكل سائلا هو مقدار صغير إذا ما قورن بالطاقة التي تتطلبها الجزيئات السائلة لتبتعد بعضها عن بعض مشكلة غازا.

المـــادة	$\triangle H_{\text{انصهار}}$		$\triangle H_{\text{تبخر}}$	
	حرة/مول	كيلوجول/مول	حرة/مول	كيلوجول/مول
الماء	1،43	5،98	9،71	40،6
البنزين	2،37	9،92	7،35	30،7
الكلورفورم	2،97	12،4	7،62	31،5
ثنائي إثيل الايثر	1،64	6،86	6،21	26،0
الايثانول	1،82	7،61	9،22	38،6

(الجدول (1 ـ 12)

حرارات الانصهار والتبخر لبعض المواد

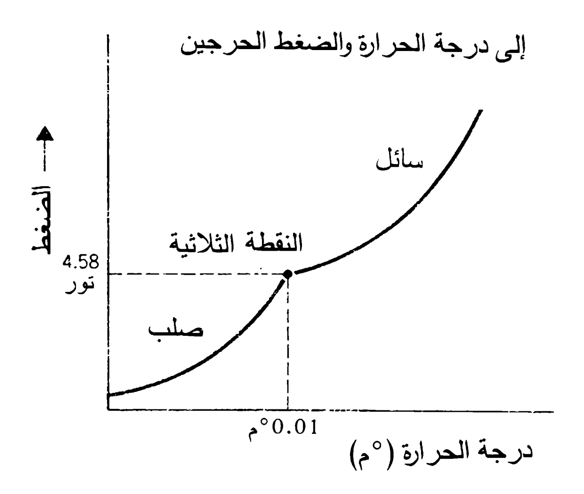
1 ـ 42 ضغط بخار الاجسام الصلبة

تعاني الأجسام الصلبة التبخر ـ حالها حال السوائل ـ وهي لذلك تبدي ضغطا بخاريا. فالجزيئات في الجسم الصلب البلوري تهتز حول مواقعها الشبكية، وهي تعاني باستمرار اصطدامات مع أقرب الجيران إليها مما يؤدي إلى توزع للطاقات الحركية مشابه لما رأيناه في حالة السوائل. ويمتلك جزء صغير من الجزيئات عند سطح الجسم الصلب طاقات حركية كبيرة كبرا يكفي للتغلب على قوى الجذب في داخل الجسم الصلب وللانفلات من السطح لتدخل الطور الغازي الذي يعلو الجسم الصلب. يعرف الاجراء الذي تذهب الجزيئات وفقا له مباشرة من الجسم الصلب إلى الحالة الغازية باسم **التسامي** SUBLIMATION، ومثاله سلوك الثلج الجاف (ثنائي أوكسيد الكربون الصلب) الذي لا يترك خلفه عندما يختفي سائلا لأن CO_2 يتبخر مباشرة من الجسم الصلب إلى الغاز دون المرور بالحالة السائلة.

وعندما يجري التسامي في وعاء مغلق يدخل مزيد من الجزيئات الحالة الغازية، ويزداد الضغط الذي يمارسه البخار. وتصطدم الجزيئات الغازية الأبطأ حركة بسطح الجسم الصلب فيصطادها، أي تعود إلى الحالة الصلبة. وفي الوقت المناسب تغدو سرعة هجر الجسم الصلب مساوية تماما سرعة العودة إليه فينشأ توازن حركي. ويعرف الضغط الذي يمارسه البخار في وضع التوازن مع الجسم الصلب باسم **ضغط البخار التوازني للجسم الصلب**. وكما في السوائل يتوقف ضغط بخار الجسم الصلب على السهولة التي تدخل فيها الجزيئات الحالة الغازية. ولما كانت القوى الجاذبة في الأجسام الصلبة الايونية مثلا أشد مما هي في الأجسام الصلبة الجزيئية فإن الضغط البخاري في الأجسام الصلبة الايونية عموما أخفض بكثير جدا مما هو عليه في الأجسام الصلبة الجزيئية.

1 ـ 43 مخططات الاطــوار

إن ضغط بخار الجسم الصلب ـ مثله مثل ضغط بخار السائل ـ تابع لدرجة حرارته. وتقود زيادة درجة الحرارة على التوازن بخار ـ صلب وفق مبدأ لوشاتوليه إلى انزياح في موقع التوازن يرافقه امتصاص للحرارة. فإنتاج البخار من الجسم الصلب هو إجراء ماص للحرارة، لذلك كلما ارتفعت درجة الحرارة يتبخر مزيد من الجسم الصلب، وينتج مزيد من البخار حتى يتم بلوغ التوازن مرة أخرى. لهذا السبب يزداد ضغط بخار توازن الجسم الصلب بازدياد درجة الحرارة حتي يتم في آخر الأمر بلوغ درجة الحرارة التي ينصهر فيها الجسم الصلب. وباستمرار الازدياد في درجة الحرارة إلى ما فوق هذه النقطة ينشأ التوازن بخار ـ سائل الذي ينتهي بدرجة الحرارة الحرجة للمادة. فإذا ما رسمنا ـ باستخدام الماء مثلا ـ ضغط البخار مقابل درجة الحرارة للتوازن بخار ـ جسم صلب، وللتوازن بخار ـ سائل على المخطط نفسه، فإننا نحصل على الشكل (1 ـ 48). فكل نقطة على طول منحني «الجسم الصلب» تمثل توازنا معينا بين الجسم وبخاره في درجة حرارة وضغط محددين.



الشكل (1 ـ 48)
منحنيا ضغط بخار الجسم الصلب والسائل لمركب H_2O

وبالمثل فإن كل نقطة على طول منحني «السائل» تمثل مجموعة مؤتلفة من درجة الحرارة والضغط اللذين يتطلبهما السائل كي يتوازن مع بخاره. وتوافق نقطة تقاطع هذين المنحنيين ـ أي **النقطة الثلاثية** TRIPLE POINT ـ درجة الحرارة والضغط الوحيدين التي توجد فيها **حالات المادة الثلاث** (الصلب والسائل والغاز) متوازنة بعضها مع بضع. تظهر النقطة الثلاثية في درجة حرارة وضغط يتوقفان على طبيعة المادة المعنية. فمثلا تظهر النقطة الثلاثية للماء في درجة الحرارة 0،01° م والضغط 4،58 تور في حين أن درجة حرارة النقطة الثلاثية لثنائي أوكسيد الكربون هي-57°م وضغط نقطته الثلاثية 5،2 جوا.

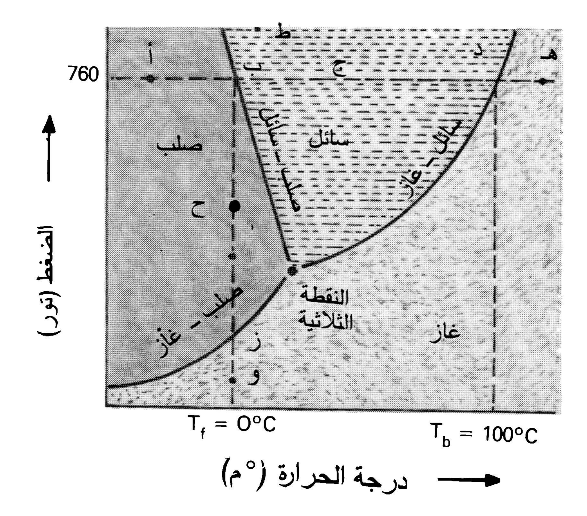
ولا زال هناك توازن آخر يمكن تمثيله على المخطط البياني نفسه وهو يمثل المجموعات المؤتلفة من درجات الحرارة والضغوط التي ينبغي أن يحافظ عليها كي ينجز التوازن سائل ـ جسم صلب. وبما أن نقطة انصهار الماء هي 0° م في ضغط مقداره جو واحد، لذلك يمر خط التوازن سائل ـ صلب بكل من النقطة الثلاثية ونقطة الانصهار النظامية كما يبين الشكل (1 ـ 49) ويطلق على الرسم الناتج اسم **مخطط الاطوار** PHASE DIAGRAM لانه يسمح لنا بتعيين مواقع درجات الحرارة والضغوط التي توجد فيها مختلف الأطوار تعيينا دقيقا بالاضافة إلى الشروط التي يمكن حدوث التوازن فيها. فمثلا يكون H_2O في ضغط جو واحد بمثابة جسم صلب في جميع درجات الحرارة الواقعة تحت 0° م. وفي الحقيقة فإن المنطقة المحصورة بخطي التوازن سائل ـ جسم صلب * وبخار ـ جسم صلب توافق جميع درجات الحرارة

* ان ميل هذا الخط كما هو مرسوم في الشكل (1 ـ 49) ميل مبالغ فيه وذلك من أجل التوضيح. أما الميل الحقيقي فهو أقل من ذلك بكثير نحو اليسار (يتطلب خفض نقطة انصهار الجليد بمقدار درجة واحدة فقط زيادة في الضغط مقدارها 33 جوا).

والضغوط التي يوجد فيها الماء في الحالة الصلبة. وبالمثل لا يمكن للمادة في المنطقة المحصورة بخطي التوازن سائل ـ جسم صلب، وبخار ـ سائل أن توجد إلا في الحالة السائلة، في حين أن على المادة أن تكون غازا إلى يمين كل من الخطين بخار ـ جسم صلب، وبخار- سائل.

ويعطي الجدول (1 ـ 13) بعض درجات الحرارة والضغوط المختارة عشوائيا، وحالات الماء الفيزيائية المقابلة لها، والتي يمكن استنتاجها من مخطط الأطوار للماء. ويمكنك أن تتحقق من هذه التوقعات لتتضح لك كيفية استخدام مخطط الأطوار.

ولمزيد من التبصر في معنى مخطط الأطوار لنتتبع التغيرات التي تتم عند السير على طول خط ضغط ثابت ـ وليكن جوا واحدا ـ بتغيير درجة الحرارة.



الشكل (1 ـ 49)
مخطط الأطوار (المشوه بعض الشيء) للمركب H_2O
T_f درجة الانصهار ـ T_b درجة الغليان

درجة الحرارة (° م)	الضغط (جو)	الحالــة
25	1،0	سائــل
0	2،0	سائــل
0	0،5	صلــب
100	0،5	غـــاز

الجدول (1 ـ 13)
الحالة الفيزيائية للماء في ضغوط ودرجات حرارة اختيرت عشوائيا

فعلى المخطط في الشكل (1 ـ 49) تقع النقطة أ في منطقة ـ تكون فيها عينة المادة بأكملها صلبة. وعندما ترتفع درجة الحرارة إلى النقطة ب على الشكل ذاته يبدأ الجسم الصلب بالانصهار، وفيها يمكن أن يحدث توازن بين الجسم الصلب والسائل. وفي درجة حرارة تزيد على ذلك والمقابلة للنقطة ج يكون جميع الجسم الصلب قد تحول إلى سائل. وعندما يلتقي الخط بخار ـ سائل في النقطة د فإن البخار يبدأ أخيرا بالظهور ويمكن أن يحدث التوازن. وأخيرا وفي درجة حرارة مرتفعة ارتفاعا كافيا كالدرجة المقابلة للنقطة هـ يكون جميع الماء في الحالة البخارية.

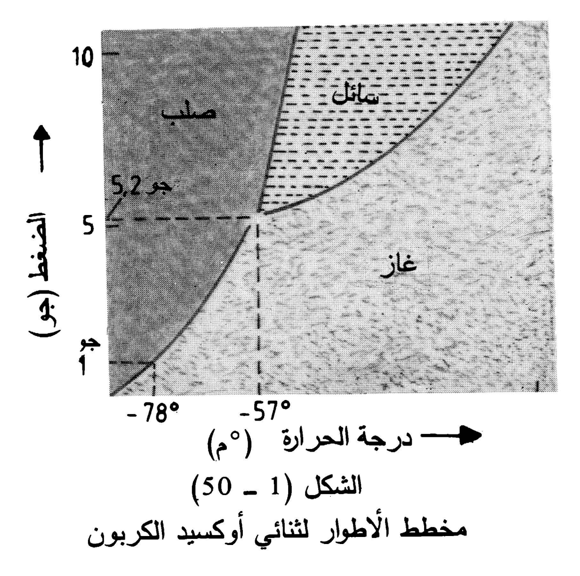
يمكننا كذلك أن نقوم بتحليل مماثل تكون فيه درجة الحرارة ثابتة ويسمح فيه للضغط بالتبدل. فمثلا، في النقطة و على الشكل (1 ـ 49) قد يوجد الماء بأكمله في الحالة الغازية. وفي ضغط أعلى من ذلك والمقابل للنقطة ز على الشكل ذاته قد يوجد توازن بخار ـ جسم صلب. وفوق هذا الضغط في النقطة ح قد يتحول جميع الماء إلى جسم صلب. وما ان يزداد الضغط حتى نلتقي بالخط سائل ـ جسم صلب عند النقطة ب، وفيها لدينا أيضا توازن. وفي ضغط أعلى من ذلك ينصهر الماء، ففي النقطة ط يكون جميع الماء في الحالة السائلة.

وفي مخطط الأطوار للماء نرى أن خط التوازن سائل ـ جسم صلب يميل قليلا نحو اليسار.

وما ذلك إلا نتيجة مباشرة لحقيقة أن كثافة الماء السائل في الدرجة 0° م أعلى من كثافة الجليد * . فوفق مبدأ لوشاتوليه يقود الازدياد في الضغط على نظام ما عند التوازن إلى إنتاج مزيد من الطور الكثيف، أي أن ارتفاع الضغط يكون في صالح رص الجزيئات معا. وهذا يعني أنه إذا كان لدينا ماء صلب وماء سائل عند التوازن، ورفعنا الضغط محافظين على درجة الحرارة 0° م، فإننا ننتج بذلك الكثافة الأعلى، أي الطور السائل، فرفع الضغط في درجة حرارة ثابتة على مخطط الأطوار يعادل تحركا نحو الأعلى على طول خط عمودي. والانتقال من خط التوازن سائل ـ جسم صلب نحو الأعلى إلى منطقة لا تكون فيها المادة إلا في الحالة السائلة ممكن فقط عندما يكون الخط سائل ـ جسم صلب مائلا نحو اليسار.

---

* عندما ينصهر الجليد تتكسر بعض الروابط الهيدروجينية التي تربط بين جزيئات الماء في شبكة الجليد البلورية ويؤدي هذا الانكسار إلى انهيار بلورة الجليد. وهذا هو السبب في أن الماء السائل أكثر كثافة من الجليد. وحتى الدرجة +4° م يؤدي تكسر الروابط الهيدروجينية إلى تقريب جزيئات الماء بعضها من بعض وبالتالي زيادة الكثافة إلى نهاية عظمى. أما بعد هذه الدرجة من الحرارة فإن ازدياد الطاقة الحركية للجزيئات يؤدي إلى تبعثرها وبالتالي نقص الكثافة.



الشكل (1 ـ 50)
مخطط الأطوار لثنائي أوكسيد الكربون

والماء مادة غير عادية في هذا المجال. فالطور الصلب في جميع المركبات تقريبا أكثر كثافة من الطور السائل. ويميل الخط سائل ـ جسم صلب في جميع هذه المواد نحو اليمين كما يرى في مخطط الأطوار لـ CO_2 الذي يظهر في الشكل (1 ـ 50). والهام في مخطط الأطوار هذا هو وقوع النطاق الكلي للسائل فوق ضغط قدره جو واحد، لذلك من المستحيل تحويل CO_2 إلى سائل تحت الضغط الجوي الاعتيادي. فعند تبريد غاز CO_2 في الضغط الجوي يلتقي خط التبريد ـ الخط الأفقي... بخط التوازن بخار ـ جسم صلب في الدرجة ـ 78° م ويتحول البخار مباشرة إلى جسم صلب. وهذا يفسر أيضا السبب الذي من أجله يتسامى الجليد الجاف في الضغوط العادية ولا ينصهر.

تمارين ومسائل حول الفصل الأول

1 ـ 1 ـ ناسب مما يلي كل تعريف أو بيان مع المصطلح المرقم الذي يعد أكثر مواكبة له علما أن البند المرقم لا يستعمل إلا مرة واحدة :

1 ـ قوى ثنائيات الأقطاب
2 ـ التسامـــي
3 ـ الرابطة الهيدروجينية
4 ـ التكاثف
5 ـ البلورة الجزيئية
6 ـ التقطيـــر
7 ـ التجمـــد
8 ـ الجزيء القطبي
9 ـ الرابطة المعدنية

(أ) شكل صلب للمادة مؤلف من جزيئات مرتبة في نموذج ثلاثي البعد.
(ب) جزيء يكون فيه مركز الشحنة الموجبة منفصلا عن مركز الشحنة السالبة.

(ج) تصلب السوائل.
(د) قوى الجذب النهائية التي تعمل بين الكترونات التكافؤ والايونات الموجبة للمعادن.
(هـ) تحويل الجسم الصلب مباشرة إلى غاز متبوع بتحويله من جديد مباشرة إلى جسم صلب.
(و) القوة الضعيفة نسبيا والهامة تنشأ بين ذرة هيدروجينية مرتبطة بذرة ذات جذب قوي للالكترونات وزوج غير رابطي من الالكترونات واقع على ذرة أخرى ذات جذب قوي للالكترونات.

1 ـ 2 ـ فسر اعتمادا على التعميمات الكيفية الناجمة عن النظرية الحركية والتصورات المتعلقة بها كلا مما يلي :

(أ) الكثافة المنخفضة للغازات.
(ب) التمددية الاستثنائية للغازات.
(ج) ممارسة السوائل والأجسام الصلبة لضغط البخار.
(د) حقيقة كون السوائل أصعب انضغاطا من الغازات.
(هـ) حقيقة أن الغازات تتكاثف عادة إلى سوائل عندما تنخفض درجة حرارتها.
(و) السهولة التي تتبخر بها أغلب السوائل تلقائيا إلى الحالة الغازية.
(ز) نقصان حجم البالون عندما يبرد.

1 ـ 3 ـ فسر بإيجاز الفرق على المستوى الجزيئي بين تبخر سائل وغليانه.

1 ـ 4 ـ كيف يمكن إنقاص الضغط الذي تمارسه عينة من الأوكسجين ؟

1 ـ 5 ـ كيف يمكن زيادة السرعة الوسطى لجزيئات عينة ما من الهيدروجين ؟

1 ـ 6 ـ فسر بإيجاز اعتمادا على بنية المادة ما يلي :

(أ) المظهر البلوري لكثير من الأجسام الصلبة.
(ب) عدم غليان جميع السوائل في درجة الحرارة نفسها.
(ج) نقل المعادن للكهرباء بسهولة ويسر.

1 ـ 7 ـ فسر سبب جفاف الثياب المنشورة خارج المنزل في يوم بارد حتى لو كان الماء متجمدا.

1 ـ 8 ـ فسر ما يلي :

(أ) كون جزيئات الهيدروجين غير قطبية

(ب) كون جزيئات كلوريد الهيدروجين قطبية
(ج) كون جزيئات ثنائي أكسيد الكربون غير قطبية
(د) كون جزيئات الماء قطبية.

1 ـ 9 ـ في أي مادة في كل زوج مما يلي تكون قوة التماسك الرئيسية التي تعمل بين دقائقها الأساسية هي الأشد ؟

(أ) النحاس أم الماء ؟
(ب) الماء أم الأكسجين ؟
(ج) كلوريد الصوديوم أم الأزوت ؟
(د) كلوريد الصوديوم أم الغول الاثيلي (الكحول الايثيلي) ؟

1 ـ 10 ـ فتش في جداول الثوابت الفيزيائية للمركبات العضوية واللاعضوية عن نقاط غليان أزواج المواد التالية واستنتج منها المواد التي تعمل بين دقائقها الأساسية أشد قوة تماسك :

(أ) الايثر الايثيلي $CH_3 CH_2 OCH_2 CH_3$ أم الغول الميثيلي $CH_3 OH$ ؟
(ب) المغنزيوم Mg أم الكربون في شكل الماس ؟
(ج) بروميد البوتاسيوم KBr أو الكلوروفورم $CHCl_3$ ؟
(د) الهبتان $C_7 H_{16}$ أم حمض الاستيك (حمض الخل) CH_3COOH ؟

1 ـ 11 ـ فسر لم تميل المقادير الصغيرة من الماء على المستوى الجزيئي إلى تشكيل كريات صغيرة.

1 ـ 12 ـ فسر سبب كون نقطة غليان الغول الايثيلي (الكحول الايثيلي) $CH_3 CH_2 OH$ أعلى من نقطة غليان البوتان $CH_3 CH_2 CH_2 CH_3$.

1 ـ 13 ـ ما أن تغلي السوائل حتى تغدو وحداتها البنيوية الفردية منفصلة إلى حد بعيد بعضها عن بعض لتحول الترتيب المكتنز لدقائق السائل إلى غاز ذي بنية أكثر انفتاحا. ما هي بناء على ذلك قوة التماسك الرئيسية التي ينبغي قهرها عندما تغلي المواد التالية ؟

(أ) كلوريد الصوديوم
(ب) كلوريد الهيدروجين
(ج) المــــاء
(د) الهيدروجين
(هـ) المـــــرو
(و) الفضــــــة
(ز) ثنائي أوكسيد الكربون

1 ـ 14 ـ إذا كان حجم عينة من غاز يساوي 4،00 لترا تحت ضغط 4،00 جوا، وإذا بقيت درجة الحرارة ثابتة، فما هو حجم العينة عند الضغط :
(أ) 1،00 جوا، (ب) 0،400 جوا، (ج) 10،0 جوا؟

1 ـ 15 ـ إذا كان حجم عينة غازية في الدرجة 100° م يساوي 75،0 مل وافترض أن الضغط يبقى ثابتا فأجب عن الأسئلة التالية :
(أ) ما هو حجم الغاز في الدرجة 200° م ؟
(ب) في أية درجة حرارة يبلغ حجم الغاز 150 مل ؟
(ج) في أية درجة حرارة يبلغ حجم الغاز 50،0 مل ؟

1 ـ 16 ـ تشغل عينة من غاز 400 مل في الشرطين المعياريين. ما هو الحجم الذي تشغله العينة في الدرجة 77° م وضغط 2،50 جوا ؟

1 ـ 17 ـ كم عدد مولات الغاز تحت ضغط 1،00 جوا ودرجة حرارة 25° م عندما يوجد في وعاء حجمه 5،00 لترا ؟

1 ـ 18 ـ إذا كانت كثافة غاز تساوي 2،00 غ/ل في الدرجة 55°م وضغط 0،666 جوا، فما هو الوزن الجزيئي لهذا الغاز ؟

1 ـ 19 ـ يحضر سيانيد الهيدروجين ـ المركب العالي السمية ـ تجاريا وفق التفاعل التالي في درجة حرارة مرتفعة بحضور وسيط :

$$2\ CH_{4(g)} + 3\ O_{2(g)} + 2NH_{3(g)} \longrightarrow 2\ HCN_{(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$$

كم لترا من $CH_{4(g)}$ و $O_{2(g)}$ و $NH_{3(g)}$ يلزم لتحضير 50،0 لترا من $HCN_{(g)}$ ؟ وكم لترا من $H_2O_{(g)}$ ينتج ؟ على فرض أن جميع الحجوم الغازية مقيسة في الشروط نفسها من درجة الحرارة والضغط.

1 ـ 20 ـ يتفكك أوكسيد النتروجين $NO_{(g)}$ في درجة حرارة تفوق 50°م ليغطي أوكسيد ثنائي النتروجين $N_2O_{(g)}$ وثنائي أوكسيد النتروجين $NO_{2(g)}$. اكتب معادلة التفاعل.

ما هو الحجم الكلي لـ $N_2O_{(g)}$ و $NO_{2(g)}$ اللذين قد ينتجان من تفكك 25،0 لترا من $NO_{(g)}$ في درجة الحرارة 25°م وضغط 1،00 جوا ؟ على فرض أن جميع الحجوم الغازية مقيسة في الشروط نفسها. وما هي الضغوط الجزئية لـ $N_2O_{(g)}$ و $NO_{2(g)}$ في هذا المزيج الغازي ؟

1 ـ 21 ـ يتفاعل معدن الكلسيوم $Ca_{(s)}$ مع الماء لاعطاء $H_{2(g)}$ و $Ca(OH)_{2(s)}$.

أ ـ اكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل

ب ـ كم عدد الغرامات من $Ca_{(s)}$ يلزم تحضير 4،00 لترات من $H_{2(g)}$ في الشرطين المعياريين.

1 ـ 22 ـ كم لترا من الأوكسيجين المقيس في الشرطين المعياريين يلزم لحرق 10،0 غ من المغنزيوم ؟

$$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2MgO_{(s)}$$

1 ـ 23 ـ يتشكل الأستيلين $C_2H_{2(g)}$ بتفاعل الماء وكربيد الكلسيوم :

$$CaC_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} + Ca\,(OH)_{2(s)}$$

ما هو حجم الاستيلين الذي يمكن إنتاجه في الشرطين المعياريين من 4،00 غ من CaC_2 و 2،75 غ H_2O ؟

1 ـ 24 ـ يمارس مزيج من 0،750 غ من $NO_{(g)}$ و 0،750 غ من $NO_{2(g)}$ ضغطا قدره 0،750 جوا. ما هو الضغط الجزئي لكل غاز ؟

1 ـ 25 ـ تجمع عينة من غاز فوق الماء في الدرجة 20° م وضغط كلي قدره 0،983 جوا فتشغل 250 مل. ما هو الحجم الذي يشغله الغاز إذا كان جافا في الشرطين المعياريين ؟

1 ـ 26 ـ ينتشر غاز X بسرعة تعادل 3،1 مثلا من سرعة انتشار غاز F_2 ما هو الوزن الجزيئي للغاز X ؟

1 ـ 27 ـ إذا علمت أن كثافة غاز الأكسجين تحت بعض الشروط من درجة الحرارة والضغط هي 1،30 غ/ل، وان حجما قدره 21،0 مل من غاز O_2 ينتشر من خلال جهاز في خلال 1،00 ثانية، وأن معدل انتشار غاز X من خلال الجهاز نفسه هي 15،0 مل/ثانية، فاحسب كثافة الغاز X تحت الشروط التجريبية.

1 ـ 28 ـ احسب الضغط الذي يمارسه 1،000 مولا من $N_{2(g)}$ محصورا في حجم قدره 1،000 لترا في الدرجة 0° م باستخدام :

(أ) قانون الغازات المثالية.
(ب) معادلة فاندرفالس.
(ج) قارن النتائج.

1 ـ 29 ـ استخدم قيم أ و ب المعطاة في الجدول (1 ـ 4) لمقارنة شدة قوى الجذب المابين جزيئية في $H_{2(g)}$ و $He_{(g)}$. علما أن نقطة الغليان النظامية لـ H_2 هي 20،4 كلفن، وأن نقطة الغليان النظامية لـ He هي 4،2 كلفن (وهي أخفض من نقطة غليان أية مادة معروفة).

1 ـ 30 ـ احسب الزوايا التي تلاحظ فيها الأشعة السينية ذات الطول الموجي 0،229 نم منعكسة على مستويات بلورية يبعد أحدها عن الآخر (أ) 1 نم، (ب) 0،2 نم على فرض أن $n = 1$.

1 ـ 31 ـ يتبلور الكروم الذي يستخدم لحماية المعادن الأخرى وتجميلها في بنية مكعبة ممركزة الجسم حيث تكون ذرات الكروم على تماس بعضها ببعض على طول القطر الجسمي لوحدة الخلية. فإذا كان حرف وحدة الخلية 0،2884 نم، فاحسب نصف القطر الذري لذرة الكروم.

1 ـ 32 ـ يتبلور الكروم في شبكة ممركزة الجسم، فإذا علمت أن كثافتها 7،99 غ/مل، وحرف وحدة الخلية فيها 0،2884 نم فاحسب عدد أفوغادرو مستخدما هذه المعطيات.

1 ـ 33 ـ يتبلور الذهب في شبكة مكعبة ممركزة الوجوه. فإذا كان طول حرف وحدة الخلية 0،40780 نم فما هو نصف القطر الذري لذرة الذهب ؟

1 ـ 34 ـ يشكل CsCl شبكة مكعبة بسيطة تقع فيها إيونات Cs^+ في زوايا وحدة الخلية Cs ويقع فيها إيون Cl^- في مركز الخلية. ويحدث التماس كاتيون/أنيون على طول القطر الجسمي لوحدة الخلية.

فإذا علمت أن طول حرف وحدة الخلية 0،4123 نم، ونصف قطر إيون Cl^- يساوي 0،181 نم فما هو نصف قطر الايون Cs^+ ؟

1 ـ 35 ـ إذا علمت أن نصف قطر ذرة الفضة يساوي 0،144 نم، فما هي كثافة Ag إذا كانت تتبلور في البنى التالية :
(أ) المكعبة البسيطة، (ب) المكعبة الممركزة الجسم، (ج) المكعبة الممركزة الوجوه ؟

وإذا علمت أن الكثافة الحقيقية لـ Ag هي 10،6 غ/مل، فما هي البنية التي توافق البنية الصحيحة لـ Ag ؟

1 ـ 36 ـ احسب مقدار الحيز الفارغ (غير المشغول) في مكعب بدائي ومكعب ممركز الجسم ومكعب ممركز الوجوه تتراص فيه كرات متطابقة قطرها 0،1 نم.

1 ـ 37 ـ يتبلور CsCl في وحدة خلية مكعبة طول حرفها 0،4123 نم، فإذا كانت كثافة CsCl 3،99 غ/سم^3، بيِّن أن وحدة الخلية لا تستطيع أن تكون ممركزة الوجوه أو ممركزة الجسم.

1 ـ 38 ـ يتبلور الصوديوم المعدني في شبكة ممركزة الجسم، فإذا علمت أن كثافة هذا العنصر 0،97 غ/مل فما هو طول حرف وحدة الخلية في Na ؟

1 ـ 39 ـ إذا علمت أن حرف وحدة الخلية في CaF_2 (الفلوريت) يساوي 0،54626 نم، وان نصف قطر إيون الفلوريد يساوي 0،133 نم، فما هو نصف قطر Ca^{2+} ؟

1 ـ 40 ـ إذا علمت أن بنية الجرمانيوم اللب هي بنية الماس وأن حرف وحدة الخلية فيه يساوي 0،56976 نم فاحسب طول الرابطة Ge — Ge في الجسم الصلب.

1 ـ 41 ـ إذا علمت أن طول الرابطة C—C في الماس يساوي 0،154 نم فاحسب :
(أ) طول حرف وحدة الخلية
(ب) كثافة الماس.

1 ـ 42 ـ احسب الحرارة الضرورية لتحويل 55،0 غ من الايثانول C_2H_5 OH من سائل إلى بخار إذا علمت أن $\triangle H_{vap}$ = 9،22 كيلو كالوري/مول.

1 ـ 43 ـ يتطلب تحويل 14،5 غ من عينة زئبق سائل تحويلاً كليا إلى بخار في درجة الحرارة نفسها طاقة قدرها 4،29 كيلو جول.

ما هي $\triangle H_{vap}$ لـ Hg بالكيلو جول/مول ؟ وما هي بالحرة/مول ؟

1 ـ 44 ـ يضاف مكعب من الجليد وزنه 50،0 غ ودرجة حرارته 0° م إلى 10،0 غ من البخار في الدرجة 100° م. إلامَ تؤول درجة حرارة الماء الناتج ؟

1 ـ 45 ـ سائل A ضغط بخاره 100 مم زئبق في الدرجة 25° م، وسائل B ضغط بخاره 200 مم زئبق في درجة الحرارة نفسها، فإذا كانت حرارة تبخر السائل A تساوي 8،50 حرة/مول، وحرارة تبخر السائل B تساوي 4،00 حرة/مول، ففي أية درجة حرارة يكون للسائلين A و B ضغط البخار نفسه ؟

الفصل الثاني

المحاليل

لقد درسنا في الفصل الأول حالات المادة الثلاث الغازية والسائلة والصلبة، آخذين المواد النقية فقط بعين الاعتبار. ولكننا، عمليا، نتعامل عادة مع أجسام خليطة. وتصنف الأجسام الخليطة عادة في زمرتين : متجانسة وغير متجانسة. فالخليط غير المتجانس يتألف من أطوار متمايزة، وتكون خواصه الظاهرية بوجه عام مجموع خواص أطواره المكونة له. أما الخليط المتجانس فيتألف من طور واحد، وقد تختلف خواصه اختلافا جذريا عن خواص مكوناته. **وما المحلول سوى خليط متجانس يتألف من مادتين أو أكثر**. وقد يمكن أن يكون هذا المحلول غازيا أو سائلا أو صلبا.

2 ـ 1 خواص المحاليل

ليست جميع الاجسام الخليطة محاليل. ويعود ذلك في الاساس إلى أن الاجسام الخليطة تختلف عن بعضها **بحجم جسيمات** أحد مكونات الخليط المبعثرة في المكون الآخر. فإذا خلطنا رملا مع الماء تتبعثر حبيبات الرمل في الماء، بحيث تُرى هذه الحبيبات بالعين المجردة. نسمي هذا الخليط **معلقا** Suspension، ونلاحظ أن حبيبات الرمل تترسب بعد فترة من الزمن في القعر بفعل الجاذبية الأرضية. لنتخيل أننا أعدنا التجربة مستعملين حبيبات أصغر فأصغر. فعندما يكون حجم الحبيبات صغيرا إلى حد كاف فإنها لا تتوضع في القعر مهما انتظرنا ويكون لدينا في هذه الحال **تبعثر غروي** Collsidal dispersion ولا نستطيع في هذه الحالة أن نرى الحبيبات بالعين المجردة، ولكن المزيج يظهر عكرا إذا سلطنا عليه شعاعا ضوئيا قويا. أما إذا حللنا سكرا في الماء، فإن حبيبات السكر تختفي ويتكون محلول متجانس لا نستطيع أن نميزه، لا بالعين المجردة ولا بأقوى المجاهر، عن الماء النقي. وهذا محلول حقيقي تتبعثر فيه جزيئات السكر فيما بين جزيئات الماء.

فصفة التجانس هي التي تميز المحلول الحقيقي عن الخليط. فالأجسام الخليطة تحوي مناطق متمايزة ذات تراكيب وخواص مختلفة عن بعضها. أما خواص وتركيب المحلول فهي متماثلة، طالما أن المحلول لم يفحص على مستوى الجزيئات. وهنالك مواد يصعب تصنيفها بوضوح والقول بأنها محاليل حقيقية أو أجسام خليطة غير متجانسة. فلمحلول الصابون في الماء مظهر عكر نظرا لأنه يحوي تجمعات كثيرة من جزيئات الصابون معلقة في الماء. فهذه الجملة الغروية تقع بين التجانس وعدم التجانس. ولهذا فإنه لا يوجد خط فاصل واضح بين الأجسام الخليطة والمحاليل.

فالماء يذيب السكر ونسمي الماء **مُحِلا** (مذيبا) Solvent والسكر مُنْحَلًّا (مذابا) Solute. ولا يمكن التمييز بين المحل والمنحل بشكل واضح، فإذا كانت مكونات المحلول سوائل، كمحلول الكحول في الماء مثلا، يسمى المكون الذي كميته أكبر مُحِلًّا. وإذا كان المحلول يحوي كميات متساوية من الكحول والماء يصعب عندئذ التمييز بين المحل والمنحل. وإذا كانت مكونات المحلول أجساما صلبة وسائلة، يعتبر السائل عادة هو المحل. وبصورة عامة فإن التمييز بين المحل والمنحل مسألة اختيارية وليست مطلقة.

2 ـ 2 أنواع المحاليـــل

يشمل تعريفنا للمحلول عدة أشكال محتملة للأزواج محل ـ منحل. فالمحاليل الغازية تنشأ بانحلال غاز في آخر. وبما أن الغازات تنخلط مع بعضها بجميع النسب، فكل خليط غازي يُكوِّن جملة متجانسة، وهو لذلك عبارة عن محلول حقيقي. والصورة الحركية للمحلول الغازي تشبه صورة الغاز النقي ما عدا أن الجزيئات في المحلول الغازي هي من أنواع مختلفة. وتتحرك الجزيئات الغازية، بافتراض المثالية، بصورة مستقلة عن بعضها.

أما المحاليل السائلة فإنها تنشأ بانحلال غاز أو سائل أو صلب في سائل. فإذا كان السائل هو الماء فيسمى المحلول **محلولا مائيا**. وفي الصورة الحركية لمحلول السكر بالماء، تتوزع جزيئات السكر بشكل عشوائي في كافة المحلول. ومن الواضح أنه على أساس هذا المقياس الجزيئي لا معنى لمفهوم التجانس، إلا أن التجارب لا تُجرى إلا على بلايين الجزيئات، ولذلك يعتبر هذا المحلول، عمليا، محلولا متجانسا.

أما المحلول الصلب فإنه يتشكل من توزع جسم صلب على مقياس جزيئي أو ذري، بصورة عشوائية، في جسم صلب آخر.

ونورد في الجدول (2 ـ 1) أنواع المحاليل المختلفة مع بعض الأمثلة. وستقتصر دراستنا، عموما، على المحاليل المائية.

نوع المحلول	أمثلـــــــة
غاز في سائل	المياه الغازية (محلول غاز الكربون في الماء)
سائل في سائل	الخل (محلول حمض الاستيك في الماء)
صلب في سائل	السكر في الماء
غاز في غاز	الهـــواء
سائل في غاز	—
صلب في غاز	—
غاز في صلب	أشابة (سبيكة) الهيدروجين والبالاديوم
سائل في صلب	محلول الزئبق في الزنك
صلب في صلب	الاشابات المعدنية مثل أشابة قطع النقود الفضية.

الجدول (2 ـ 1) : أنواع المحاليل

2 ـ 3 التركيز ووحداته

تعتمد خواص المحاليل كلون محلول صباغ مثلا أو حلاوة محلول سكري، على تركيز المحلول. **فالمحلول الممدد** هو الذي يحوي كمية صغيرة من المنحل (أو المنحلات) بالنسبة إلى كمية المحل. **والمحلول المركز** يحوي كمية كبيرة من المنحل. ولكن هذه الصفات ليست بأكثر دقة من صفة «كبير» و «صغير». ولا يهمنا عادة إلا تعيين الكميات النسبية لمكونات المحلول، لأن خواص المحاليل لا تتوقف على الكميات المطلقة للمواد الموجودة. ويطلق على الكمية النسبية لمادة في محلول اسم التركيز. ويمكن التعبير عن التركيز بعدة طرق :

1 ـ **الكسر المولي** mole fraction : الكسر المولي لمكوِّن A يساوي عدد مولات المكوِّن A مقسوما على العدد الكلي لمولات جميع مكونات المحلول. فإذا كان المحلول مؤلفا من مكونين A و B فيكون لدينا :

$$\text{الكسر المولي للمكوِّن A} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\text{الكسر المولي للمكوِّن B} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

حيث n_A ، n_B عدد مولات المكوِّنين A و B في المحلول.

وبصورة عامة يرمز للكسر المولي بالرمز X. ففي هذا المثال لدينا :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{و} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

وإذا تألف المحلول من عدة مكوِّنات (i) يكون لدينا :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots\dots\dots n_i} \quad \text{و} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots\dots\dots n_i}$$

ومجموع الكسور المولية لمكونات المحلول يساوي 1 أي :

$$X_A + X_B + \dots\dots\dots X_i = 1$$

يفيد مفهوم الكسر المولي في دراسة خواص المحاليل التي تتوقف على عدد الجزيئات أو الايونات (الدقائق Particules) في المحلول بغض النظر عن تركيبها الكيميائي.

تمرين (2 ـ 1) : احسب الكسر المولي لكل من مكونات محلول مؤلف من 1،00 مول كحول ايثيلي، 0،500 مول كحول ميثيلي، و 6،00 مول ماء.

الحـــــل : الكسر المولي للكحول الايثيلي $= \frac{1{،}00}{6{،}00 + 0{،}500 + 1{،}00} = 0{،}133$

الكسر المولي للكحول الميثيلي $= \frac{5{،}00}{6{،}00 + 0{،}500 + 1{،}00} = 0{،}067$

الكسر المولي للماء $= \frac{6{،}00}{6{،}00 + 0{،}500 + 1{،}00} = 0{،}800$

المجمـــــوع = 1،000

لاحظ أن الكسر المولي ليس له وحدة. يضرب الكسر المولي في بعض الأحيان بـ 100 فنحصل على ما يسمى **النسبة المئوية المولية**. ففي التمرين السابق تساوي النسبة المئوية المولية للكحول الايثيلي 13،3، وللكحول الميثيلي 6،70، وللماء 80،0.

تمرين (2 ـ 2) : احسب النسبة المئوية المولية لكل مكوِّن في محلول مضاد للتجمد مؤلف من 500 غرام كحول ميثيلي (CH_3OH) و 500 غرام ماء ؟

الحـــــل : عدد مولات الكحول الميثيلي في المحلول $= \frac{500}{32} = 15{،}62$ مول

عدد مولات الماء في المحلول $= \frac{500}{18} = 27{،}78$ مول.

عدد المولات الكلي في المحلول = 15،62 + 27،78 = 43،40 مول.

الكسر المولي للكحول الميثيلي: $\frac{15،62}{43،40} = 0،36$

الكسر المولي للماء = $\frac{27،78}{43،40} = 0،64$

النسبة المئوية المولية للكحول الميثيلي : 0،36 × 100 = 36

النسبة المئوية المولية للماء : 0،64 × 100 = 64

2 ـ **التركيز المولي الحجمي (أو المولارية)** Molarity ويساوي عدد مولات المنحل في لتر من المحلول :

المولاريه M للمنحل B (أو للمحلول) = [B] = $\frac{\text{عدد مولات B}}{\text{حجم المحلول مقدرا باللتر}} = \frac{n_B}{V}$ فإذا كان

[B] = 0،1 مول/لتر نقول أن المحلول 0،1 مولاري أو 0،1 M. ولتحاشي استعمال رموز معقدة مثل $C_{H_2SO_4}$، يرمز للمولاريه بكتابة صيغة المنحل في قوسين متوسطتين : [H_2SO_4].وتستعمل كلمة «تركيز» أحيانا للدلالة على «الكمية المنحلة في وحدة الحجم» عند استعمال الوحدات الأخرى مثل غرام في اللتر مثلا، إلا أن التعبير عن التركيز بطريقة عدد مولات المنحل في لتر من المحلول شائع الاستعمال لدرجة أنه عندما يقال «تركيز» يفهم أنه مرادف لكلمة «مولاريه».

تمرين (2 ـ 3) : احسب مولارية محلول لحمض الفوسفور (V) H_3PO_4 يحوي اللتر منه 49 غـراما من الحمض في لتر من المحلول، ولمحلول آخر يحوي 9،80 غراما من الحمض في 500 ميليلتر محلول (وزن 1 مول من H_3PO_4 يساوي 98،0 غرام).

الحـــــل : يحوي المحلول الأول 0،500 مول من الحمض في اللتر فيكون :

$$0،500\ M = \frac{0،500 \text{ مول } H_3PO_4}{1،00 \text{ لتر محلول}}$$

ويحوي المحلول الثاني 0،100 مول من الحمض في 500 ميليلتر، أي 0،200 مول في اللتر :

$$0،200\ M = \frac{0،100 \text{ مول } H_3PO_4}{5،00 \text{ لتر محلول}}$$

هذا المحلول يمكن وصفه بعدة طرق : المحلول 0،200 M H_3PO_4

تركيز H_3PO_4 هو 0،200 M، مولارية المحلول بالنسبة لـ H_3PO_4 هي

0،200 أو أن تركيز H_3PO_4 يساوي 0،200 مول/لتر.

وتمكننا هذه الطريقة من الحصول على كمية محددة من مادة منحلة بقياس حجم محدد من المحلول، وهي طريقة قياس سهلة نسبيا.

تمرين (2 ـ 4) : احسب كمية حمض الفوسفور(V)مقدرة بالمولات وبالغرامات الموجودة في 25،5 ميليلتر من محلول تركيزه 0،175 M.

الحـــــل : بما أن المحلول 0،175 M بالنسبة لحمض الفوسفور(V)فهذا يعني أن اللتر منه يحوي 0،175 مول حمض. فعامل التحويل إذن :

$$\frac{\text{0،175 مول}}{\text{1 لتر}} = \frac{\text{0،175 مول}}{\text{1000 ميليلتر}}$$

فكمية H_3PO_4 في 25،50 ميليلتر محلول تساوي :

$$\text{25،50 ميليلتر} \times \frac{\text{0،175 مول}}{\text{1000 ميليلتر}} = 4،46 \times 10^{-3} \text{ مول } H_3PO_4$$

$$4،46 \times 10^{-3} \times 98،0 = 0،437 \text{ غرام } H_3PO_4$$

3 ـ التركيز المولي الوزني (أو المولاليه) Molality ويساوي عدد مولات المنحل في 1000 غرام محل، ويرمز لها عادة بالحرف m. فمحلول سكر 0.500 m يحوي 0،500 مول من السكر في 1000 غرام ماء. ومحلول مائي 1 m من كلوريد الصوديوم يحوي 1000 غرام من الماء ومولا واحدا من أيونات الصوديوم ومولا واحدا من أيونات الكلوريد. وتفيد المولاليه في الحسابات المتعلقة بدرجات انجماد وغليان المحاليل، إلا أن استعمالها في العمل المخبري محدود نظرا لصعوبة وزن المحلات السائلة.

تمرين (2 ـ 5) : احسب مولالية محلول من كلوريد الصوديوم إذا علمت أن وزن الراسب البلوري الأبيض الناتج من تبخير 300 غرام من المحلول يساوي 5،26 غرام.

الحـــــل : وزن الماء الذي انحل فيه 5،26 غرام ملح =

$$300 - 5،26 = 294،74 \text{ غ}$$

وزن الملح المنحل في 1000 غرام ماء =

$$\frac{1000 \times 5،26}{294،74} = 17،84 \text{ غ}$$

عدد مولات كلوريد الصوديوم المنحلة في 1000 غ ماء =

$$\frac{17،84}{58،5} = 0،305 \text{ مول}$$

أي أن مولاليه المحلول هي 0,305 m.

4 ـ النسبة المئوية الوزنية : وهي النسبة المئوية التي يساهم فيها المنحل في كتلة المحلول الكلية، أي أنها تساوي : $\frac{\text{وزن المنحل}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$

تمرين 2 ـ 6) : يحوي محلول خلي 5،0 % من حمض الأستيك (حمض الخل) و 95،0 % ماء. كم غراما يلزم من هذا المحلول للحصول على 80 غراما من حمض الأستيك ؟

الحـــــل : نفرض أن وزن المحلول X فيكون $\frac{80}{X} = \frac{5،0}{100}$ وبالحل :

$$X = 80 \times \frac{100}{5،0} = 1600 \text{ غ خل} = 1،6 \text{ كغ خل}$$

تختلف كثافات المحاليل عن كثافات المُحِلّات المستخدمة في تحضير تلك المحاليل. فكثافة المحاليل المائية للنشادر تتناقص بازدياد التركيز. وعلى كل، فإن كثافات معظم المحاليل المائية، بما في ذلك HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 وجميع الأجسام الصلبة تتزايد بازدياد تركيز المحل. وهناك جداول خاصة تعطي الكثافة والنسبة المئوية الوزنية لمحاليل مائية بتراكيز مختلفة لكثير من المواد الكيميائية شائعة الاستعمال. وبما أن الكثافة أو الوزن النوعي يمكن تعيينها تجريبيا لذلك فمن الممكن عندئذ الحصول على النسبة المئوية الوزنية من الجداول. وبمعرفة الوزن النوعي والنسبة المئوية الوزنية، يمكن أن نحسب كميات المحل والمنحل في أي كمية من المحلول. وفي الملحق (1) في نهاية الكتاب جدول بالتركيز التقريبي والكثافة لأهم الحموض والقواعد المركزة المستعملة في مختبر الكيمياء.

تمرين (2 ـ 7) : تزن عينة حجمها 60 مل من محلول مائي لـ NaOH مقدار 67،8 غ.

أ ـ احسب كثافة المحلول، ب ـ استخرج النسبة المئوية لـ NaOH في العينة (راجع كتاب جداول الثوابت)، ج ـ احسب وزن NaOH، مقدرا بالغرام، في العينة.

الحـــــل: أ ـ الكثافة = $\frac{\text{67،8 غرام}}{\text{60 ميليلتر}}$ = 1،13 غ/مل

ب ـ بمراجعة كتاب جداول الثوابت يتبين أن محلول NaOH المائي ذا الوزن النوعي 1،13 غ/مل يحوي 12 % NaOH وزنا.

ج ـ 67،8 × 12 % = 67،8 × 0،12 = 8،14 غ وزن NaOH

5 ـ النسبة المئوية الحجمية : قلما تستعمل هذه النسبة في العمل العلمي ولكن لها أهميتها التجارية. والمقصود منها مقارنة حجم المكون النقي (قبل مزجه) مع حجم المحلول :

$$\text{النسبة المئوية الحجمية لـ } B = \frac{\text{حجم B النقي}}{\text{حجم المحلول}} \times 100$$

فمحلول 12 % حجما من الكحول يعني أن المحلول يحوي 12 مل من الكحول وما يكفي من المُحلّ حتى يصبح الحجم النهائي للمحلول 100 مل.

وتجدر الملاحظة هنا أنه عندما يمزج حجم معين من مادة سائلة مع حجم معين من مادة سائلة أخرى فإن الحجم الناتج لا يساوي بالضرورة مجموع الحجمين الممزوجين. ومن أبرز الأمثلة على ذلك أن مزج لتر من الماء مع لتر من الكحول الايثيلي يعطي حجما قدره 1،931 لترا، أي أنه يحصل تقلص أثناء عملية المزج. ويظهر أن ذلك يعود إلى الترابطات التي تحصل بين جزيئات السائل الأول مع جزيئات السائل الآخر.

6 ـ **الصيغية Formality** : ويرمز لها اختصارا بالحرف F، وهي تساوي عدد الصيغ الغرامية من المنحل في لتر من المحلول. وهي تشبه المولاريه كثيرا، وتكمن فائدتها في التخلص من صعوبة تخصيص وزن جزيئي لجسم مثل NaCl لا يوجد أصلا على شكل جزيئات. فالمواد الايونية لا تحتوي على جزيئات ولكنها توجد دوما على شكل ايونات، فاستعمال «الوزن الجزيئي» للدلالة عليها ليس صحيحا تماما، لكن استعمال «وزن الصيغة» في هذه الحالة يبدو أقرب إلى الدقة. وكذلك الأمر ذاته عندما لا يعرف للمركب سوى صيغته الخبرية (المجملة) Empirical Formula. فلتعيين عدد المولات نستعمل الأوزان الجزيئية للمواد غير الايونية وأوزان الصيغ للمواد الايونية مثل الحموض والقواعد.

وعلى أية حال فإن معظم الكيميائيين لا يميلون إلى استعمال الصيغية كطريقة للتعبير عن تركيز المحلول، مفضلين عليها طريقة المولارية وذلك منعا للالتباس. وهكذا فإن محلولا مائيا يحوي اللتر منه 58،5 غ من كلوريد الصوديوم هو محلول تركيزه 1M من ملح الطعام رغم أنه لا توجد جزيئات NaCl فيه.

7 ـ **النظامية Normality** : يرمز لها بـ N وهي تساوي عدد المكافئات الغرامية من المنحل في لتر من المحلول. وتستعمل هذه الوحدة في المعايرات الحجمية، وهي تعتمد على تحديد علاقة المكافىء الغرامي بالمول. وهذه العلاقة **تتوقف على التفاعل الحاصل**. وبالرغم من أننا سنتطرق إلى تحديد المكافىء الغرامي بدقة في فصل لاحق (الفقرة 5 ـ 9) إلا أنه يمكن القول منذ الآن أنه في تفاعلات تعديل حمض بقاعدة يتوقف المكافىء الغرامي للحمض على عدد ايونات الهيدروجين التي تتعدل أثناء تفاعل المعايرة. فعندما يتعدل هيدروجين حمضي واحد من H_3PO_4 :

$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

فإن المكافىء الغرامي لحمض الفوسفور (V) يساوي مولا واحدا من الحمض، أي أن محلولا نظاميا من حمض الفوسفور (V)، في هذه الحالة، هو محلول 1M من هذه المادة. أما إذا تفاعل هيدروجينان حمضيان :

$$H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

فالمكافىء الغرامي لحمض الفوسفور V يساوي نصف مول منه فقط في هذه الحالة. وبالتالي فإن محلولا نظاميا من هذه المادة هو محلول 0,5 M هنا. نستنتج من ذلك أن المكافىء الغرامي في معايرات التعديل يساوي وزن المادة الذي يساهم بمول واحد من ايونات الهيدروجين في عملية التعديل، أو يتفاعل مع مول واحد من ايونات الهيدروجين.

أما في معايرات الأكسدة ـ اختزال فيتوقف الوزن المكافىء على تغير عدد الأكسدة (راجع الفقرة 4 ـ 5).

8 ـ **وحدة PPm في التعبير عن التركيز** : تستعمل هذه الطريقة للتعبير عن تراكيز المحاليل شديدة التمديد، أي عندما تكون المادة المنحلة موجودة على شكل آثار traces في المحلول. وهذه الوحدة وزنية أصلا، إذ أنها تعني **عدد أجزاء المنحل في مليون جزء من المحلول** Parts Per Million. فإذا اعتبرنا أن هذا الجزء هو الميليغرام فإن محلولا يحوي 10 PPm من Cd^{2+} في ماء بحيرة يعني أن 1 كغ من ماء البحيرة (مليون ميليغرام) يحوي 10 مغ من Cd^{2+}.

وعندما نقول أن تركيز CO_2 في الجو حاليا هو حوالي 340 PPm فإن ذلك يعني أن كيلو غراما واحدا من الهواء يحوي 340 مغ من CO_2. وكما هو واضح من هذين المثالين فإن طريقة PPm تستعمل كثيرا في قضايا التلوث Pollution.

تمرين (2 ـ 8) : حُلِّل ماء بحيرة بالنسبة لايونات الزئبق Hg^{2+} فوجد أن تركيز هذا الايون فيه هو 8×10^{-6} مول/لتر. احسب تركيز Hg^{2+} في ماء البحيرة بوحدة PPm.

الحـــــل : يعني التركيز السابق أن لترا واحدا من ماء البحيرة يحوي 8×10^{-6} مول من Hg^{2+} في اللتر. بما أن الوزن الذري للزئبق هو 200،6 فإن المسألة تؤول إلى معرفة كم ميليغراما من هذا الايون يوجد في لتر من ماء البحيرة :

$$8 \times 10^{-6} \times 200{,}6 \times 1000 = 1{,}6 \text{ mg } Hg^{2+}/l$$

أي أن تركيز ايون الزئبق Hg^{2+} في ماء البحيرة هو 1،6 PPm . وبالمناسبة فإن هذه النسبة من الزئبق في ماء البحيرة مرتفعة، إذ أن الحد الأعلى المسموح به هو 0,5 PPm وإلا اعتبر الماء ملوثا بالزئبق.

2 ـ 4 الحلوليـــة (الذوبانية) Solubility

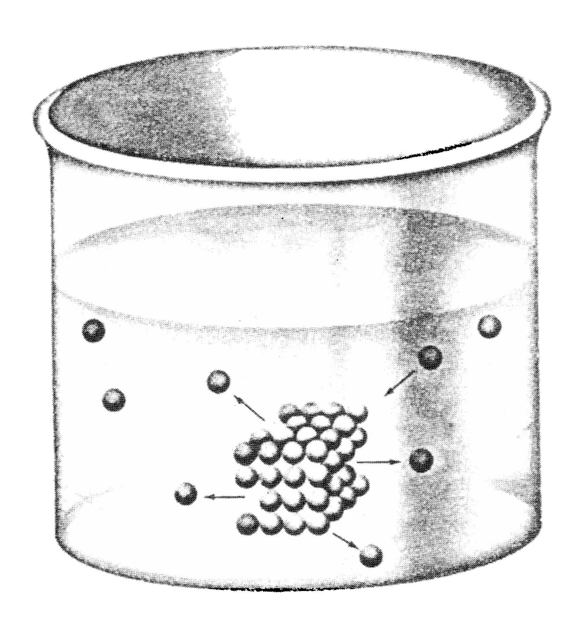
عندما يضاف منحل إلى مُحِل سائل بدرجة حرارة معينة، تتباطأ عملية الانحلال بالتدريج كلما أصبح المحلول أكثر تركيزا. وعندما يتوقف الانحلال على الرغم من وجود بعض المنحل

الذي لم ينحل ـ يقال أن المحلول **مشبع**. وكمية المنحل (بالنسبة إلى كمية المحل أو المحلول) في المحلول المشبع هي **الحلولية** أو قابلية الانحلال. ويمكن أن يعبر عنها بالنسبة المئوية أو المولاريه أو أي طريقة أخرى من طرق قياس التركيز.

لماذا يصبح المحلول مشبعا ؟ لنأخذ بعين الاعتبار انحلال غاز في سائل، حيث الجملة بكاملها محصورة في وعاء مغلق. فجزيئات الغاز تتحرك في جميع الاتجاهات. وكثيرا ما تصطدم الجزيئات بسطح السائل، فيرتد بعضها، بينما يدخل بعضها الآخر في السائل. وبالعكس، فالجزيء الغازي المنحل الموجود في السائل قد يصل إلى السطح بطاقة حركية تكفي لكي يترك السائل ويصبح جزءا من الغاز ثانية. ففي درجة حرارة محددة (وهذا يعني طاقة حركية وسطية معينة) تكون السرعة التي تدخل بها جزيئات الغاز في السائل متوقفة على عدد الصدمات بسطح السائل، أي على ضغط الغاز. أما السرعة التي تغادر فيها جزيئات الغاز سطح السائل فتعتمد على عدد جزيئات الغاز المنحل في المحلول. وعندما تكون السرعة التي يغادر بها الغاز المحلول مساوية سرعة الانحلال يبقى تركيب المحلول ثابتا، ولا تنحل أي كمية أخرى من الغاز في السائل، أي أنه يحصل توازن. وهكذا تكون عملية الانحلال في السائل ومغادرته مستمرة، ولكن السرعتين متساويتان وبالتالي لا يحصل أي تغير في ضغط الغاز أو تركيب المحلول. فالمحلول يكون عندئذ مشبعا. وفكرة التوازن هنا هي ذاتها التي تحصل في حالة بخار السائل النقي.

ينحل الجسم الصلب بالسائل بصورة مشابهة لانحلال الغاز في السائل. ولكن دقائق المادة المنحلة في هذه الحالة تنجذب نحو جزيئات المحل. ونتيجة لذلك، تحاط جزيئات المنحل (وترتبط لدرجة ما) بجزيئات المحل وتنفصل عمليا عن سطح الصلب. ويبين الشكل (2 ـ 1) عملية الانحلال. وبعد انحلال قسم من الجسم الصلب في المحلول، يمكن للقسم الصلب الباقي أن يستعيد جزيئات المنحل من المحلول، بسرعة تزداد بازدياد تركيز المحلول. وإذا وجدت كمية كافية من المنحل، يصل المحلول إلى وضع يقابل فيه كُلّ جزيء يترسب من المحلول جزيئا آخر يدخل في المحلول. وعندما يتم هذا التوازن، يكون المحلول مشبعا.

وهكذا فعندما يكون المحلول مشبعا، فإن سرعة الانحلال (عدد الجزيئات التي تدخل المحلول بالثانية) تساوي سرعة الترسب (عدد الجزيئات التي تترك المحلول في الثانية). لنتصور أننا ضاعفنا مساحة سطح الصلب بتقسيمه إلى قطع أصغر. تتضاعف سرعة الانحلال عندئذ، وكذلك سرعة الترسب. ولكن تبقى السرعتان متساويتين ويبقى المحلول مشبعا. فالحلولية لا علاقة لها بمساحة سطح الصلب. **ويجب التمييز دوما بين الحلولية وسرعة الانحلال**. فالجسم الصلب المجزأ إلى قطع صغيرة ذو مساحة كبيرة وينحل بالتالي بسرعة أكبر من القطع الكبيرة. أي أن المحلول يصبح مشبعا خلال فترة أقصر، ولكن هذا لا يعني أن الكمية الكلية التي يمكن حلها (الحلولية) تصبح أكبر. وبصورة مشابهة، فإن التحريك يسرع عملية الانحلال، ولكن عند الوصول إلى مرحلة الاشباع لا يمكن حل زيادة من المنحل مهما حُرِّك المحلول.



الشكل (2 ـ 1) : انحلال بلورة
(حجم جزيئات المنحل مكبرة بشدة)

ويعبر عن الحلولية بإحدى الطرق التالية :
1 ـ كمية المنحل مقدرة بالغرام في 100 غ محل.
2 ـ كمية المنحل مقدرة بالغرام في 100 مل مُحل.
3 ـ كمية المنحل مقدرة بالغرام في 100 مل محلول.

وليست الطريقة 1 في حساب الحلولية هي النسبة المئوية الوزنية، فالنسبة المئوية الوزنية تقدر بكمية المنحل مقدرة بالغرام في 100 غ محلول. والطريقة 2 تماثل الطريقة 1 تقريبا عندما يكون المحل هو الماء، لأن كثافة الماء السائل تساوي تقريبا 1 غ/مل في درجة الحرارة التي يحصل فيها الانحلال.

تمرين (2 ـ 9) : تبلغ حلولية كبريتات النحاس المائية $(CuSO_4 . 5H_2O)$ 31،6 غ في 100 غ H_2O بدرجة حرارة الصفر المئوية. احسب النسبة المئوية الوزنية لـ $CuSO_4$ في المحلول المشبع.

الحـــل : لنحسب أولا كم يوجد من $CuSO_4$ في 31،6 غ من الملح المميه. وزن مول من $CuSO_4$ 159،6 غ ووزن مول من كبريتات النحاس المائية 249،7 غ :

$$31{,}6 \times \frac{159{,}6}{249{,}7} \approx 20{,}2 \text{ غ } CuSO_4$$

وزن المحلول الكلي = 100 + 31،6 = 131،6 غ

$$CuSO_4 \ \% 15{،}3 = \% 100 \times \frac{20{،}2}{131{،}6}$$

2 ـ 5 العوامل المؤثرة على الحلولية

يتوقف تركيز المحلول المشبع، أي الحلولية على عدة عوامل : (1) درجة الحرارة، (2) طبيعة المحل، (3) طبيعة المنحل، (4) الضغط.

أ ـ درجة الحرارة :

تتناقص حلولية الغازات في الماء عادة بارتفاع درجة حرارة المحلول. وتعزى الفقاعات الصغيرة التي تظهر عند تسخين الماء إلى أن الهواء المنحل يقل انحلاله بارتفاع درجة الحرارة. كما يعزى تغير طعم الماء بعد غليه، بصورة رئيسية، إلى انطلاق الهواء منه بغليانه. وعلى كل، فقد وجد أنه في حالة انحلال الغازات في محلات سائلة أخرى ليس من الضروري أن تنقص الحلولية بارتفاع درجة الحرارة. وبصورة مشابهة، لا توجد قاعدة عامة فيما يتعلق بتغير حلولية السوائل والأجسام الصلبة بتغير درجة الحرارة. فهيدروكسيد الكالسيوم مثلا ينقص انحلاله بالماء بارتفاع درجة الحرارة، أما كلوريد الصوديوم فلا يكاد يتأثر انحلاله في الماء بدرجة الحرارة (انظر الجدول 2 ـ 2). وبصورة عامة تزداد قابلية انحلال الجسم الصلب في السائل بازدياد درجة الحرارة.

عندما ينحل جسم صلب في سائل يتم أمران : (1) تبتعد جزيئات المنحل (أو ايوناته) عن بعضها الأمر الذي يتطلب طاقة. (2) ترتبط جزيئات المحلّ مع جزيئات المنحل وتنطلق كمية من الحرارة. وارتباط جزيئات المحلّ بجزيئات المنحل يعرف باسم حلحلة Solvation، وإذا كان المحلّ هو الماء سميت العملية أماهه (تميه) Hydration.

ولمعظم محاليل المواد الصلبة في السوائل، تكون الحرارة اللازمة لفصل جزيئات المنحل عن بعضها أكبر من الطاقة المتحررة عندما تتحلحل الجزيئات. وعندما ينحل غاز في سائل، لا لزوم لفصل جزيئات المنحل (الغاز) عن بعضها لأنها مفصولة عن بعضها بطبيعتها. ولهذا لا يوجد إلا فعل الحلحلة فقط بحيث تنطلق الحرارة عادة في عملية انحلال الغازات.

ويمكن توقع تغير الحلولية بتغير درجة الحرارة فيما إذا عرف إن كانت الحرارة تنطلق أو تمتص عندما يتكون المحلول. فعندما ينحل مول من Li_2CO_3 في 220 مول ماء تنطلق كمية من الحرارة قدرها 13 كيلو جول، وعندما ينحل مول من SO_2 في 200 مول ماء تنطلق كمية من الحرارة قدرها 36 كيلو جول. وفي كلتا هاتين الحالتين تتناقص الحلولية بارتفاع درجة

المنحـــل	الحلولية مقدرة بالغرام في 100 غرام ماء			
	0° م	20° م	50° م	100° م
الأجسام الصلبة				
كلوريد الصوديوم $NaCl$	35،7	36،0	37،0	39،8
هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$	42،0	109	145	347
كبريتات الباريوم $BaSO_4$	0،000115	0،00024	0،00034	0،00041
هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$	0،185	0،165	0،128	0،077
الغازات بضغط 1 جو				
أوكسجين، O_2	0،0069	0،0043	0،0027	0
غاز الكربون، CO_2	0،335	0،169	0،076	0
نتروجين، N_2	0،0029	0،0019	0،0012	0
ثنائي أوكسيد الكبريت، SO_2	22،8	10،6	4،3	1،8(90° م)
نشادر، NH_3	89،9	51،8	28،4	7،4(96° م)

الجدول (2 ـ 2) : حلولية بعض المواد في الماء

الحرارة. أما عندما ينحل مول واحد من سكر القصب في كمية كبيرة من الماء، فتُمتص كمية من الحرارة قدرها 5،5 كيلو جول. وفي هذه الحالة تزداد الحلولية بارتفاع درجة الحرارة. والقاعدة المستخلصة من ذلك عامة، ويمكن تلخيصها في الجدول (2 ـ 3).

انتقال الحرارة أثناء تشكل المحلول	إشارة $\triangle H$ للانحلال	تغير الحلولية بارتفاع درجة الحرارة	المنحـــلات
عملية الانحلال ناشرة للحرارة	ـ	الحلولية تتناقص	معظم الغازات، بعض المواد الصلبة وبعض السوائل.
عملية الانحلال ماصة للحرارة	+	الحلولية تزداد	معظم المواد الصلبة ومعظم السوائل

الجدول (2 ـ 3) : تغير الحلولية بتغير إشارة $\triangle H$ وبتغير درجة الحرارة

تمرين (2 ـ 10) : فيما يلي قيم تغيرات الانتلبيه Enthalpy بدرجة حرارة 25°م للتحولين :

$HgCl_{2(s)} \longrightarrow HgCl_{2(g)}$ $\triangle H$ = 78،7 كيلو جول

$HgCl_{2(g)} + aq \longrightarrow HgCl_{2(aq)}$ $\triangle H$ = ـ 64،9 كيلو جول

والمطلوب معرفة تغير حلولية كلوريد الزئبق (II) الصلب بتغير درجة الحرارة.

الحـــــل : تتمثل عملية حل $HgCl_2$ في المعادلة :

$$HgCl_{2(s)} + aq \longrightarrow HgCl_{2(aq)}$$

فهذه المعادلة هي مجموع المعادلتين المعطاتين. وحسب هيس فإن قيمة $\triangle H$ للانحلال تساوي مجموع قيمتي $\triangle H$ المذكورتين أعلاه :

$\triangle H$ = 78،7 ـ 64،9 = 13،8 كيلو جول.

وقيمة ΔH الموجبة تعني امتصاص حرارة. فالحلولية، على هذا الأساس، تزداد بارتفاع درجة الحرارة. وبالفعل فقد وجد تجريبيا أن حلولية هذه المادة تزداد بمقدار سبعة أمثال بارتفاع درجة الحرارة من 20° م إلى 100° م.

ب ـ طبيعة الجسم المحل

عندما ينحل جسم صلب أو سائل في سائل، يصبح لجزيئات المنحل جزيئات مجاورة جديدة. أي أن جزيئات المُحلّ تأخذ مكان جزيئات المنحل. وكلما كانت قوى التجاذب بين

جزيئات المحل والمنحل أقوى، كانت الحلولية أكبر. وكلما **اشتدت قوى التجاذب بين جزيئات المنحل كانت الحلولية أقل**. فالترابط القوي بين جزيئات المنحل (أو ذراته أو ايوناته) يمنع الانحلال ما لم تؤثر جزيئات المحل بقوى تجاذب قوية على جزيئات المنحل. وبصورة مشابهة فإن القوى الشديدة بين جزيئات المحل تقف حائلا دون الانحلال، ما لم تكن قوى تجاذب محل ـ منحل شديدة.

تتبع المواد في انحلالها القاعدة العامة في الكيمياء التي تقول «**المتشابهات تنحل في بعضها**». وبشكل أدق، يحصل انحلال ملحوظ، عندما تكون جزيئات المنحل مشابهة في البنية والخواص الكهربائية لجزيئات المحل. وعندما يوجد تشابه في الخواص الكهربائية، كعزم ثنائي قطب مرتفع مثلا، بين المحل والمنحل يكون التجاذب بين المحل والمنحل قويا. وعندما يوجد اختلاف، يكون التجاذب محل ـ منحل ضعيفا. ولهذا فإن مادة قطبية كالماء مثلا مذيب جيد للمواد القطبية مثل الكحولات (الأغوال) والنشادر والاسيتون، ولكنها مذيب سيء للمواد غير القطبية مثل الغازولين. كما أن الغازولين بدوره مذيب جيد للزيوت والشحوم لأنها مثله عديمة القطبية تقريبا.

ج ـ طبيعة الجسم المنحل

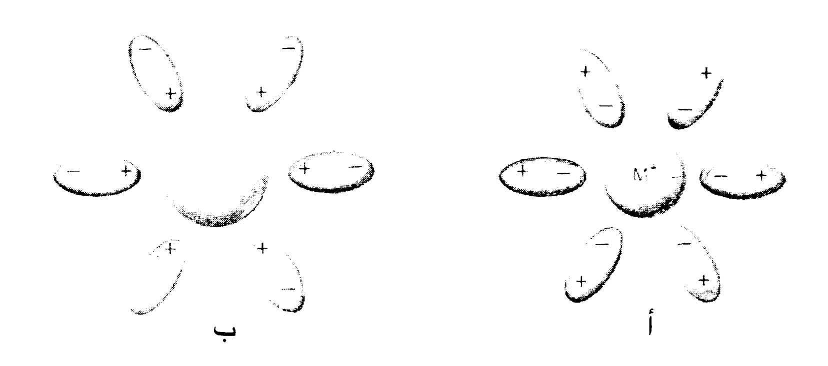
ان تغيير المنحل يعني تغير الأفعال المتبادلة منحل ـ منحل ومنحل ـ محل. ففي درجة الحرارة العادية يحوي محلول مائي مشبع من السكر 1113 غ ـ من هذه المادة في اللتر، وهذه تساوي حوالي أربعة أمثال كمية كلوريد الصوديوم الذي يوجد في لتر محلول. ولكن هذه المقارنات يمكن أن تقود إلى استنتاجات غير صحيحة، والأفضل حساب الحلولية المولية. فالمحلول المشبع من كلوريد الصوديوم تركيزه 5,3 M لكن تركيز المحلول المشبع من السكر هو 3,8 M. فعلى هذا الأساس يكون كلوريد الصوديوم أكثر انحلالا في الماء من السكر. لأن عدد الدقائق المنحلة من الأول أكثر منها بالمقارنة مع الثاني.

وبما أن التجاذبات في كلوريد الصوديوم الصلب (رابطة ايونية) أقوى من تلك الموجودة داخل السكر الصلب (تجاذبات قطبية) فإن من الواضح أن التجاذبات المتبادلة بين ايونات Cl^- و Na^+ من جهة وجزيئات الماء من جهة أخرى أقوى من التجاذبات المتبادلة بين جزيئات السكر وجزيئات الماء. هذا الأمر يجرنا بصورة تلقائية إلى الحديث بصورة مفصلة عن انحلال البلورات الايونية في أهم محل على الاطلاق ألا وهو الماء.

حلولية البلورات الايونية

إن البلورات الايونية حلولة في الماء على الأغلب، كما تنحل ولكن بدرجة أقل، في المحلات الأخرى مثل SO_2 , HCN , HF , NH_3، (وهي سوائل في درجة حرارة منخفضة). وتتميز المحاليل الايونية بقدرتها على نقل التيار الكهربائي.

تتكون المحلات التي تنحل فيها البلورات من جزيئات لها عزوم قطبية كبيرة. فالايون يجذب النهايات المعاكسة له بالاشارة في جزيئات المحل بنفس الشدة التي يجذب بها ايونا آخر. وبالنتيجة تصبح الايونات محلحلة، وعندما يكون الماء هو المحل تصبح مميهة. وفي كثير من الأحيان تتضمن الحلحلة تشكل روابط تساهمية بين الايون وجزيئات المحل المجاور، بالاضافة إلى التجاذب الكهرساكن المعهود (شكل 2 ـ 2) بين الايونات وجزيء المحل القطبي. والمحاليل الايونية لا تتبع في تشكلها قاعدة «المتشابهات تنحل في بعضها» تماما. فالماء غير ايوني ولكن صفاته قريبة من الايونية : فجزيء الماء القطبي ذو شحنات جزئية، مما يعطيه شبها بالايونات ذات الشحنات التامة.



شكل (2 ـ 2)
التجاذب بين الايونات وجزيئات الماء

فعندما يغمس ايونان بشحنتين متعاكستين في محل قطبي، تصبح قوة الجذب بينهما أقل مما هي عليه في الفراغ. فالأطراف السالبة من جزيئات المُحل تصطف حول الايون الموجب. وتكون النتيجة طبقة من شحنة سالبة خارج الايون الموجب، الأمر الذي يؤدي إلى تعديل جزء من شحنة هذا الايون. وبصورة مشابهة تتشكل طبقة من شحنة موجبة حول الايون المشحون سلبا، الأمر الذي يؤدي إلى تعديل جزء من شحنة هذا الايون. ولهذا يكون التجاذب بين الايونين أصغر مما لو كان الايونان في الفراغ ويبعدان عن بعضهما بالمسافة ذاتها. وكلما كانت جزيئات المحل أكثر قطبية كان لها فعل أشد بإنقاص القوى الفاعلة بين الايونات المنفصلة عن بعضها. ولهذا فان المحلات شديدة القطبية أفضل المحلات لحل البلورات الايونية. أما المحلات غير القطبية (أو ذات القطبية الضعيفة) مثل , CCl_4 , CS_2 , C_8H_{18} C_6H_6 فليس لها أي ميل لكي تصطف حول الايون، ولهذا تكون حلولية البلورات الايونية في هذه المحلات (ان انحلت فيها) محدودة جدا.

هذا ويتوقف عدد جزيئات الماء المرتبط بايون معين بحجم وشحنة هذا الايون. ويتراوح هذا العدد عادة بين 4 و 6. وهو يزداد بازدياد حجم وشحنة الايون، وفي حالة كلوريد

الصوديوم فإن نواتج الانحلال بالماء تكتب عادة بالشكل : Cl^-_{aq} , Na^+_{aq} لأن عدد جزيئات الماء المرتبطة بكل من الايونين غير محدد بدقة، حيث ان الترابط بين الماء وكل من الايونين Na^+ و Cl^- ليس قويا بدرجة كافية. أما عندما يوجد ترابط تساهمي قوي كما هي الحال في ايون الحديد الثلاثي فثمة صيغة محددة للأيون المميه الناتج : $Fe(H_2O)_6^{3+}$.

تمثل البلورة الايونية حالة ذات سوية طاقة منخفضة لأن الايونات ذات الشحنات المتعاكسة قريبة جدا من بعضها. ولهذا فإن تفكك البلورة ماص للحرارة ($\triangle H > O$)، وهذا يعني أن الايونات المنفصلة عن بعضها ذات طاقة أعلى بكثير من البلورة :

$$K^+Cl^-_{(s)} \longrightarrow K^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \quad \triangle H_l = 690 \text{ KJ} \ (1)$$

وبالطبع فإن تغير الانتلبيه السابق هو الطاقة الشبكية للبلورة. وعندما تنحل البلورة في الماء فإن طاقة الايونات المميهة أخفض بكثير من طاقة الايونات الحرة لأنه تتحرر طاقة عندما تجذب الايونات جزيئات المحل. هذه الطاقة المتحررة هي ما ندعوه طاقة الأماهة Hydration Energy :

$$K^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} + aq \longrightarrow K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \triangle H_h = -674 \text{ KJ} \ (2)$$

فطاقةالاماهة سالبة($\triangle H_h < O$) حيث أن عملية حل الايونات الحرة ناشرة للحرارة.

إن العملية الفعلية المتمثلة في حل البلورة مجموع الخطوتين الخياليتين السابقتين. أي تبخير البلورة لتحويلها إلى ايونات غازية منفصلة، ثم إماهة هذه الايونات :

$$K^+Cl^-_{(s)} + aq \longrightarrow K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$\triangle H_s$ = حرارة الانحلال = $\triangle H_l + \triangle H_h$

حرارة الانحلال = الطاقة الشبكية + طاقة الاماهة

= + 690 − 674 = 16 كيلو جول

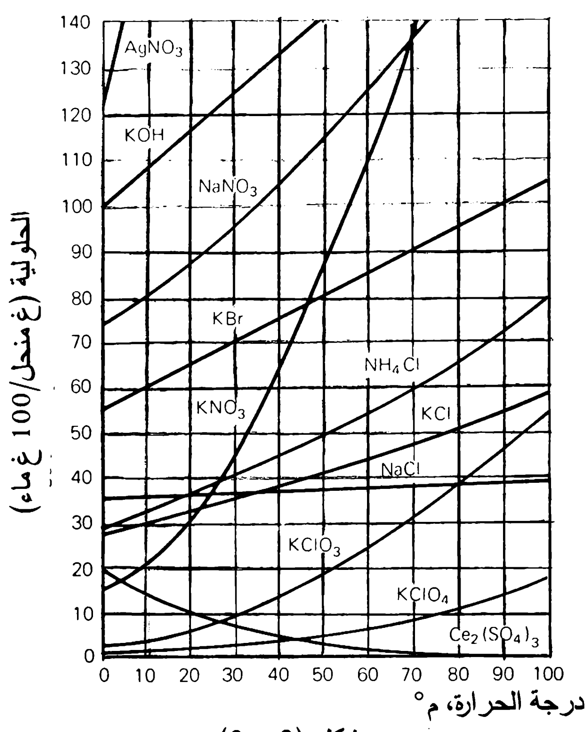
وتكون حرارة الانحلال اما موجبة ($Ag NO_3$, KCl) أو سالبة [$Ce_2 (SO_4)_3$, $Li_2 CO_3$] وذلك حسب القيم النسبية لكل من الطاقة الشبكية وطاقة الأماهة.

يمكن الآن أن نستنتج علاقة الحلولية بدرجة الحرارة وأن ذلك يتوقف على حرارة الانحلال. فإذا كان الانحلال ماصا للحرارة (وهذه هي الحالة العامة) تزداد الحلولية بارتفاع درجة الحرارة، وإذا كان الانحلال ناشرا للحرارة تنقص الحلولية بارتفاع درجة الحرارة. وهذه النتيجة تطبيق مباشر لمبدا لوشاتلييه. ويبين الشكل (2 ـ 3) حلولية بعض الأملاح الشائعة في الماء بدلالة درجة الحرارة.

لا يجب أن يفهم من الكلام السابق أن كل المركبات الايونية حلولة في الماء. وفي الواقع فإن هنالك العديد من المركبات الايونية التي تصنف ضمن المواد «عديمة الانحلال» Insoluble، أو بالأحرى ضعيفة الانحلال، أي التي ينحل منها أقل من غرام واحد في لتر من المحلول. وأغلب رواسب مخطط التحليل الكيفي (راجع الفقرة 5 ـ 5 من الفصل الخامس) مركبات تغلب عليها الصفة الايونية. وبالرغم من أن انحلال مركب ايوني أو عدم انحلاله، في الماء، ليست قضية بسيطة، بسبب تدخل العديد من العوامل المتشابكة في عملية الانحلال، إلا أن هنالك بعض التعميمات التي يمكن الاستفادة منها في كثير من الأحيان :

1 ـ **ازدياد حجم ايونات البلورة يزيد الانحلال بصورة عامة**. ذلك أن الايونات الصغيرة تترابط مع بعضها بقوة أكبر بسبب القرب بين مراكز الشحنات المتعاكسة. وفي الواقع فإن فلوريد الصوديوم أقل انحلالا من يوديد السيزيوم بعشر مرات.

2 ـ **ازدياد الشحنة على الايون يؤدي إلى إضعاف الانحلال** لأنه يسبب ازدياد قوة الترابط بين الايونات. وهكذا فإن $Ca_3(PO_4)_2$, Al_2O_3 , $BaSO_4$ تعتبر مركبات عديمة الانحلال عمليا لأن التجاذب الايوني يتم بين شحنات كبيرة في هذه المركبات. وبالمقابل فإن أغلب المركبات القلوية الايونية مثل KCl , Na_2SO_4 وغيرها، شديدة الانحلال في الماء.

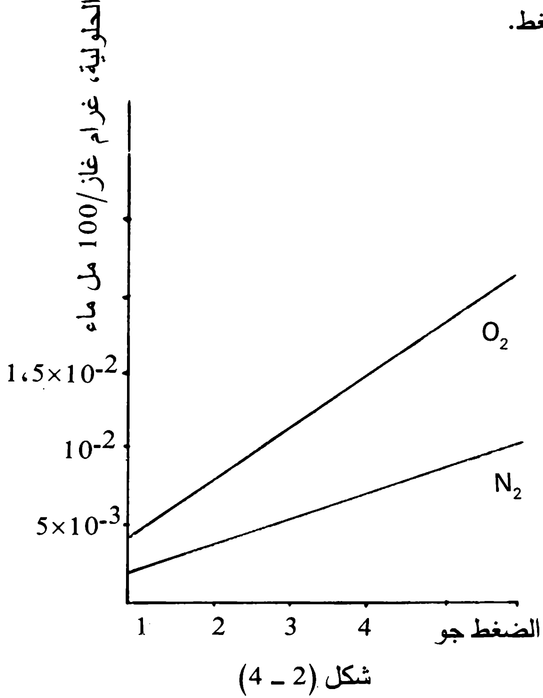


شكل (2 ـ 3)

حلولية بعض المواد في الماء بدلالة درجة الحرارة

د ـ الضغـــط

وهو أحد العوامل التي تؤثر على الحلولية إذا كان المنحل غازا. ويبين الشكل (2 ـ 4) كيف تتغير حلولية غازين في الماء بتغير الضغط.



شكل (2 ـ 4)

فحلولية غاز في سائل تزداد بزيادة الضغط وتتناقص بتناقصه. فعند زيادة ضغط الغاز بتماس السائل، يزداد عدد اصطدامات الغاز بالسطح ولهذا تزداد السرعة التي يقبض فيها السائل على جزيئات الغاز وتزداد بالتالي كمية الغاز المنحلة إلى أن تصبح سرعة انطلاق الغاز من السائل مساوية سرعة انحلاله في السائل. ويعبّر، كميا عن العلاقة بين ضغط الغاز وحلوليته **بقانون هنري** نسبة إلى وليم هنري (1775 ـ 1836) وهو طبيب وكيميائي انجليزي. ينص قانون هنري على أن تركيز الغاز المنحل في سائل بأي درجة حرارة يتناسب مباشرة مع ضغط الغاز الجزئي فوق المحلول :

$C_{(g)} = K_g . P_g$ (في درجة حرارة ثابتة T)

حيث C_g تركيز الغاز، P_g ضغطه و K_g ثابت تناسب.

ويبين الجدول (2 ـ 2) السابق ذكره حلولية بعض الغازات في الماء.

تمرين (2 ـ 11) : تبلغ حلولية النيتروجين 0،015 غرام/لتر عندما يكون الضغط الجزئي للنتروجين 580 تور(Torr) والمطلوب حساب حلولية النيتروجين في الماء بدرجة 20° م عندما يكون ضغطه الجزئي 800 تور.

الحـــــل : نحسب قيمة K_g بتطبيق قانون هنري :

$$K_g = \frac{C_g}{P_g} = \frac{0,015}{580} = 2,59 \times 10^{-5} \text{ g/l. Torr}$$

ومن معرفة قيمة K_g يمكن حساب C_g عندما يصبح الضغط 800 تور :

$$C_g = 800 \times 2,59 \times 10^{-5} = 0,021 \text{ g/l}$$

تمرين (2 ـ 12) : ينحل 0،00393 غ من الأوكسجين في 100 غ ماء بدرجة حرارة 25° م، وتحت ضغط كلي قدره جو واحد (ضغط بخار الماء 24 تور).
احسب K_g للأوكسيجين بدرجة حرارة 25° م مقدرة بـ مول/لتر × تور.
يفترض أن 100 ميليلتر محلول تحوي 100 غ ماء.

الحـــل : ان الضغط الكلي يساوي 1 جو أي 760 تور وهو مجموع ضغط بخار الماء وضغط الأوكسجين حسب قانون دالتون. أي :

$P_{O_2} = 760 - 24 = 736$ تور.

ولحساب مولارية O_2 نحول غرامات O_2 إلى مولات :

$$\frac{0{،}00393}{32} = 1{،}23 \times 10^{-4} \text{ مول من } O_2$$

فاذا فرضنا ان حجم المحلول الذي يحوي 100 غرام ماء هو 100 ميليلتر (وهو افتراض مقبول من اجل الماء الصافي والمحاليل المائية الممدة) فتكون مولارية الاوكسجين:

$$[O_2] = \frac{1{،}23 \times 10^{-4} \times 1000}{100} = 1{،}23 \times 10^{-3} \text{ مول من } O_2 \text{ / لتر محلول}$$

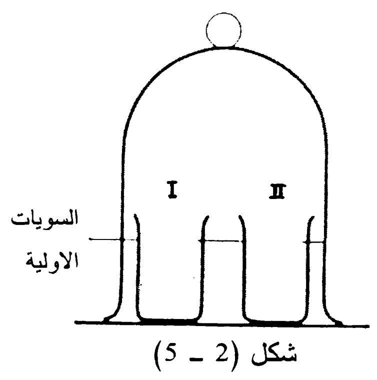
ومنه يمكن حساب K_g :

$$K_g = \frac{[O_2]}{P_{O_2}} = \frac{1{،}23 \times 10^{-3}}{736} = 1{،}67 \times 10^{-6} \text{ مول/لتر × تور}$$

2 ـ 6 ضغط بخار المحلـــول

في العادة ينخفض ضغط بخار أحد المكونات في خليط بسبب وجود المكونات الأخرى. لنأخذ محلول السكر في الماء كمثال، ولنجر عليه التجربة الآتية : نضع كأسين أحدهما يحوي ماء نقيا (الكأس I) والثاني يحوي محلول سكر في الماء (الكأس II) تحت ناقوس زجاجي كما هو مبين في الشكل (2 ـ 5). بمرور الوقت، نلاحظ أن مستوى الماء النقي في الكأس I تنخفض في حين يرتفع مستوى المحلول في الكأس II ، أي أنه يتم انتقال الماء من المحل النقي إلى المحلول من خلال الطور الغازي. ويتم هذا الانتقال لأن ميل الانفلات، أو ضغط البخار، للماء النقي أعلى من ميل انفلات الماء من محلول السكر المائي. فنقصان حرية الهروب للمادة المتطايرة يعني أن ضغط بخار هذه المادة أصبح أقل. وبالطبع فإن الماء في هذه الحالة هو المادة المتطايرة، أي المادة ذات نقطة الغليان المنخفضة.

وعندما تكون جميع مكوِّنات الخليط جزيئية، وليست ايونية، فإن ثمة علاقة بسيطة بين ضغط بخار المكوِّن وكسره المولي. تدعى هذه العلاقة **قانون ضغط البخار ـ التركيز** أو قانون راؤول (نسبة إلى فرانسوا ماري راؤول 1830 ـ 1901 وهو عالم فرنسي). وينص قانون راؤول على أن ضغط بخار أحد مكونات محلول مؤلف من مركبات جزيئية، يساوي



شكل (2 ـ 5)
انخفاض ضغط بخار محل متطاير بوجود منحل غير متطاير

جداء ضغط بخار هذا المكون وهو نقي (في درجة الحرارة ذاتها) بكسره الجزيئي. ويعبر عن قانون راؤول رياضيا بالعلاقة :

$$P = P^{o}X$$ ،(لا توجد مكوِّنات ايونية)

حيث P ضغط بخار المكوِّن فوق المحلول و P^{o} ضغط بخار المكون النقي في درجة الحرارة نفسها، و X الكسر المولي لذلك المكوِّن في الطور السائل. وعندما تكون جميع مكوِّنات المزيج متطايرة فالقيمة P لأي مكوِّن تساوي ضغطه الجزئي فوق المحلول. يدعى المحلول الذي تتبع جميع مكوِّناته قانون راؤول محلولا مثاليا. ويعتبر قانون راؤول حالة مثالية قد تقترب منها بعض المحاليل أكثر من غيرها.

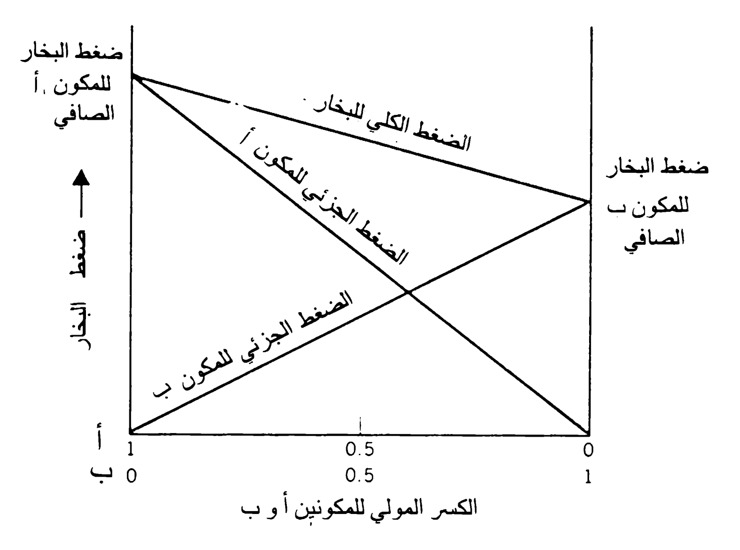
تمرين (2 ـ 13) : ضغط بخار الأسيتون في درجة حرارة 20° م هو 162 تور، وضغط بخار الماء في درجة حرارة 20° م هو 17،5 تور. والمطلوب حساب ضغط بخار كل مكون فوق محلول يحوي 50،0 مول في المائة أسيتون و 50 مول في المائة ماء ؟ يُفترض أن المحلولِ مثالي.

الحــــل : نحول النسبة المئوية المولية إلى كسر مولي ونستعمل قانون راؤول :

$P_{\text{أسيتون}} = 0{،}500 \times 162 = 81{،}0$ تور

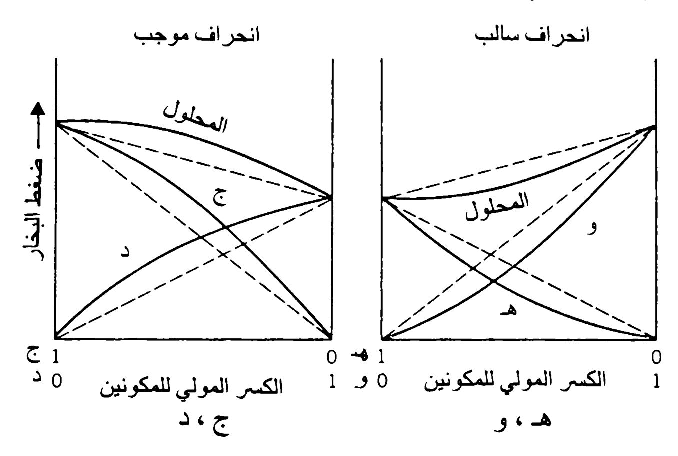
$P_{\text{ماء}} = 0{،}500 \times 17{،}5 = 8{،}75$ تور

إن ضغط البخار الكلي فوق محلول مؤلف من مكوِّنين يساوي مجموع الضغوط الجزئية لمكوِّنيه كما هو مبين في الشكل (2 ـ 6). فضغط البخار الكلي يبينه الخط العلوي في الشكل. ويمثل كل من الخطين الآخرين ضغط البخار الجزئي لأحد المكوِّنين بدلالة كسره المولي في المحلول. فلكل قيمة للتركيب، يكون مجموع المسافتين من القاعدة إلى الخطين السفليين مساويا المسافة من خط القاعدة إلى الخط العلوي. وهذه العملية تعني جمع الضغطين الجزئيين للحصول على الضغط الكلي.



شكل (2 ـ 6 : ضغط بخار محلول مثالي مؤلف من مكونين متطايرين

وقد وجد أن المحاليل المؤلفة من مكوِّنين متطايرين والقريبة من المثالية ليست كثيرة. ويبين الشكل (2 ـ 7) طريقتين نموذجيتين لسلوك المحاليل المؤلفة من مكونين. فعلاقة ضغوط البخار الجزئية بدلالة التركيب ليست خطية كما هي الحال في الشكل (2 ـ 6). ولذلك فإن مجموع الضغوط الجزئية الذي يعطي الخط العلوي، يرتفع في بعض المحاليل نحو الأعلى ويكون **الانحراف موجبا**، وفي بعضها الآخر يكون الخط الدال على المجموع منحرفا نحو الأسفل **ويكون الانحراف سالبا**.



الشكل (2 ـ 7)
الانحراف عن السلوك المثالي لضغط البخار الكلي لمحاليل حقيقية مؤلفة من مكونين متطايرين

ويلاحظ انحراف سالب عندما يكون التجاذب بين جزيئات المكوِّنين أقوى من التجاذب بين جزيئات المكوِّن الواحد. فهذا التجاذب الشديد يعيق انفلاتها من المحلول إلى حالة بخار ويخفض ضغط البخار الكلي.

وعندما يكون تجاذب جزيئات المكوِّنين أضعف من التجاذب بين جزيئات المكوِّن الواحد، يصبح من الأسهل لكل نوع أن يترك المحلول ويتحول إلى بخار. ويكون ضغط البخار الكلي لمحاليل كهذه أعلى من ضغط محلول مثالي، ونلاحظ عندئذ انحرافا موجبا في ضغط البخار الكلي.

في حالة محلول مؤلف من محل متطاير ومنحل غير متطاير يتوقف ضغط بخار المحل، وفقا لقانون راؤول، على تركيز المُحلّ في المحلول. ويكون المحلول مثاليا إذا لم تنتشر أو تُمتص حرارة عند تشكل المحلول من مكوناته، أي :

$$P_{\text{محلول}} = P_{\text{محل}} = P_1 = P_1^\circ X_1 = P_1^\circ \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)$$

ففي هذه المعادلة، P_1 هي القيمة الحقيقية لضغط بخار المحل (المكوِّن 1)، P_1° قيمة ضغط بخار المكوِّن 1 النقي، X_1 الكسر المولي للمكوِّن 1 (المحل) في المحلول، n_1 و n_2 عدد مولات المكوِّنين 1 و 2 بالترتيب في المحلول.

لنحسب الآن مقدار انخفاض ضغط بخار المحل $\triangle P$ عندما يتحول إلى محلول :

$$\triangle P = P_1^\circ - P_1$$

وبتعويض P_1 بقيمتها المستخرجة من العلاقة السابقة نجد أن :

$$\triangle P = P_1^\circ - X_1 P_1^\circ = (1 - X_1)\, P_1^\circ$$

فإذا كان المحلول مؤلفا من مكونين فقط 1 و 2 أي :

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_2 = 1 - X_1$$

فإن :

$$\triangle P = X_2 P_1^\circ$$

وسيكون لهذه النتيجة البسيطة أهمية كبيرة عندما ندرس تأثير وجود مادة منحلة على نقطة تجمد وغليان المحلول. ويمكن من العلاقة الأخيرة تعيين الأوزان الجزيئية للمواد المنحلة، ذلك أن هذه العلاقة تأخذ الشكل :

$$\triangle P = P_1^\circ \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = P_1^\circ \left(\frac{W_2 / M_2}{W_1/M_1 + W_2/M_2} \right)$$

فإذا كان المحلول ناتجا عن إضافة كمية معينة وزنها W_2 من مادة 2 وزنها الجزيئي M_2 غير معلوم، إلى وزن معلوم W_1 من محل وزنه الجزيئي M_1 وضغط بخاره P_1° معلومان فإن قياس الانخفاض في ضغط بخاره $\triangle P$ يسمح بحساب قيمة M_2 أي الوزن الجزيئي المجهول.

تمرين (2 ـ 14) : ضغط بخار الماء النقي بالدرجة 20° م هو 17،54 تور. وإذا حُلَّ مقدار 114 غ سكر قصب في 1000 غ ماء انخفض ضغط بخاره بمقدار 0،092 تور. والمطلوب حساب الوزن الجزيئي لسكر القصب.

الحـــــل

$$\triangle P = P_1^\circ \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

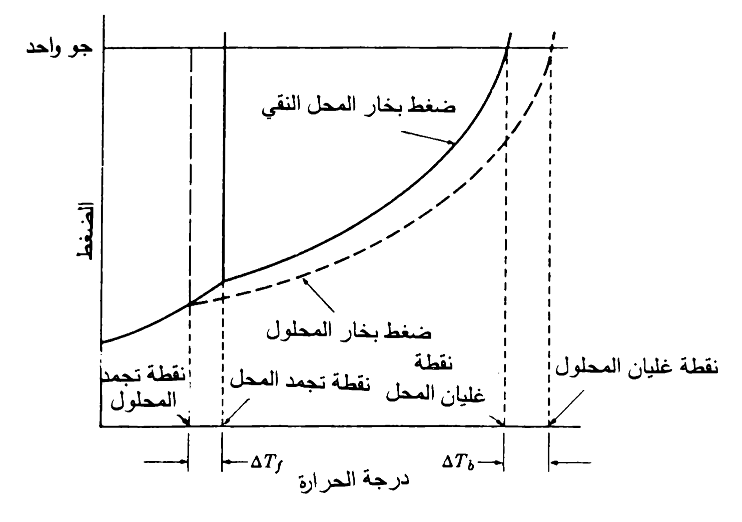
$$0,092 = 17,54 \left[\frac{\frac{114}{M_2}}{\frac{114}{M_2} + \frac{1000}{18}} \right]$$

بحل هذه المعادلة ينتج لدينا أن M_2 = 340. وبالفعل فإن صيغة سكر القصب هي $C_{12}H_{22}O_{11}$ ووزنه الجزيئي 342.

2 ـ 7 الخواص الجمعية للمحاليل

إن ضغط بخار كل من المواد المؤلفة للمحلول أصغر من ضغط بخار المحل النقي. ويبين قانون راؤول مقدار انخفاض ضغط بخار المحل عندما يصبح محلولا. والشيء المميز لهذا القانون أنه لا يخبرنا أي شيء عن طبيعة المنحل، إذ لا يدخل في القانون إلا الكسر المولي للمحل وضغط بخار المحل النقي. وهذا يعني أن أي منحل مثل غيره في خفض ضغط بخار محل ما. وكنتيجة لخفض ضغط بخاره تطرأ على المحل عدة تغيرات : فنقطة غليانه ترتفع، ونقطة تجمده تنخفض وضغطه الحلولي (الفقرة 2 ـ 9) يزداد. وهذه الخواص الأربع أي : انخفاض ضغط البخار، ارتفاع نقطة الغليان، انخفاض نقطة التجمد، وارتفاع الضغط الحلولي ـ تعرف باسم الخواص **الجمعية** Colligative Properties. والصفة المشتركة بين هذه الخواص الأربع أنها تعتمد على **الكسر المولي للمنحل، وليس على طبيعة المنحل**، أي أن هذه الخواص تتوقف على العدد النسبي لجزيئات المنحل بغض النظر عن نوع هذه الجزيئات. وسندرس فيما يلي هذه الخواص الأربع.

1 ـ **ارتفاع نقطة الغليان وانخفاض نقطة التجمد** لنقارن قيم ضغط بخار محلول مثالي لجسم منحل غير متطاير مع قيم ضغط البخار للمحل النقي ذاته، كتابع لدرجة الحرارة. يتبين من الشكل (2 ـ 8) أن ضغط بخار المحلول، في أي درجة حرارة، أخفض من ضغط المحل النقي. وكما هو متوقع من المعادلة $\triangle P = X_2 P^\circ_1$ السابق ذكرها فإن الفرق بينهما يزداد بازدياد الكسر المولي للمادة المنحلة وضغط بخار المحل النقي.



شكل (2 ـ 8)

مخطط يبين انخفاض ضغط البخار، ازدياد نقطة الغليان، وانخفاض نقطة التجمد نتيجة انحلال منحل غير متطاير في محل متطاير

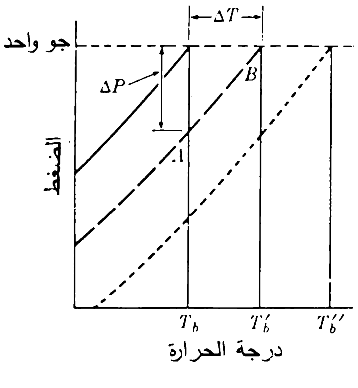
فتقاطع منحني ضغط بخار المحلول مع الخط الموافق لضغط 1 جو يبين نقطة غليان المحلول. وكما يتضح من الشكل (2 ـ 8) فإن نقطة غليان المحلول أعلى من نقطة غليان المحل النقي. أما نقطة تجمد المحلول فيحددها تقاطع منحنى ضغط بخار المحلول مع منحني ضغط بخار المحل الصلب النقيّ. فعند درجة الحرارة هذه تبدأ البلورات الأولى للمحل بالظهور عندما يبرد المحلول. وباستمرار التبلور، تتغير بنية المحلول لأن جزيئات المحل تنفصل من المحلول. وكما يتضح من الشكل (2 ـ 8) فإن نقطة تجمد المحلول أخفض من نقطة تجمد المحل، كما أن نقطة تجمد المحلول تتناقص بازدياد تركيز المنحل.

ويمكن أن نستنتج من الشكل (2 ـ 9) العلاقة الكمية بين ارتفاع نقطة الغليان، $\triangle T$، وتركيز المنحل. فلقيم صغيرة لـ $\triangle T$ و $\triangle P$ يمكن اعتبار الجزء AB من منحنى ضغط البخار خطا مستقيما. ومن خواص المثلثات المتشابهة، فإن $\triangle T$ تتناسب طردا مع $\triangle P$. وفي حالة المحاليل المثالية تتناسب $\triangle P$ طردا مع X_2 أي مع الكسر المولي للمنحل لأن $\triangle P = X\ P^{\circ}_1$. فإذا كان K_b ثابت التناسب بين X_2 و $\triangle T$، يصبح لدينا :

$$\triangle T = K'_b X_2 = K'_b \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \qquad (1)$$

ويمكننا تبسيط هذه المعادلة إذا اقتصرت دراستنا على المحاليل الشديدة التمديد. ففي حالة محلول ممدد تكون $n_2 \ll n_1$، ويمكننا عندئذ أن نجري في العلاقة السابقة التقريب التالي :

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1}$$



شكل (2 ـ 9)

العلاقة بين انخفاض ضغط البخار وارتفاع نقطة الغليان

يبين الشكل قيم ضغط البخار للمحل النقي ولمحلولين بتركيزين مختلفين.

أي يمكنناالا إهمال n_2 في المقام إذا كانت أصغر من n_1 بكثير. وبما أن :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1)}$$

حيث W_1 ، W_2 وزنا المكوِّنين 1 و 2 الموجودين في المحلول، و M_1 و M_2 الوزنان الجزيئيان لهما، لذلك تصبح المعادلة (1) على الشكل التالي :

$$\triangle T = K'_b \left(\frac{W_2/M_2}{W_1/M_1} \right)$$

وقد تبين تجريبيا أن قيمة K'_b للمحاليل المثالية تتوقف فقط على طبيعة المحل ولا علاقة لها بتاتا بالمنحل ونوعيته. وبما أن M_1 تتوقف على طبيعة المحل فقط، فإنه يمكن دمج M_1 مع K'_b للحصول على ثابت جديد K_b يعرَّف بالمعادلة :

$$1000\, K_b = K'_b\, M_1$$

وبالتعويض في المعادلة (1) ينتج :

$$\triangle T = K_b \left(\frac{W_2/M_2}{W_1} \right) 1000$$

ان قيمة العامل الموجود بين القوسين تساوي عدد مولات المكوِّن 2 الموجودة في غرام واحد من المحل النقي. وإذا ضربت هذه القيمة بـ 1000 تصبح مساوية عدد مولات المنحل في 1000 غرام محل، أي المولالية m. وهكذا تأخذ العلاقة السابقة الشكل النهائي :

$$\triangle T = K_b m \qquad (2)$$

وهي علاقة تحدد ارتباط نقطة غليان المحلول بتركيز المادة المنحلة فيه.

يدعى الثابت K_b **ارتفاع نقطة الغليان المولالي**، وهو يساوي الزيادة في نقطة غليان محلول مولاليته 1، أي m = 1. وتتوقف قيمة K_b كما ذكر سابقا، على المحل فقط. وندرج في الجدول (2 ـ 4) قيم K_b لسوائل مختلفة. ويتم الحصول على قيم هذه الثوابت بقياس درجات غليان محاليل مختلفة ذات تراكيز معلومة.

المحـــــل	نقطة الغليان، م°	K_b	نقطة التجمد، م°	K_f
حمض الأستيك	118,1	2,93	17	3,9
بنزين	80,2	2,53	5,4	5,12
كلوروفورم	61,2	3,63	—	—
نفثالين	—	—	80	6,4
المـــاء	100,0	0,51	0	1,86

الجدول (2 ـ 4) : ثوابت ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة التجمد المولالية

تمرين (2 ـ 15) : يغلي محلول ناتج عن انحلال 1,00 غ من البولة (يوريا) في 75 غ ماء عند الدرجة 100,114° م. فإذا كان الوزن الجزيئي للبولة 60 فالمطلوب حساب قيمة K_b للماء.

الحـــــل : لنحسب مولالية المحلول :

$$0,222 = \frac{1000}{75} \times \frac{1,00}{60} = m$$

بما أن $\triangle T = 0{,}114°$ م

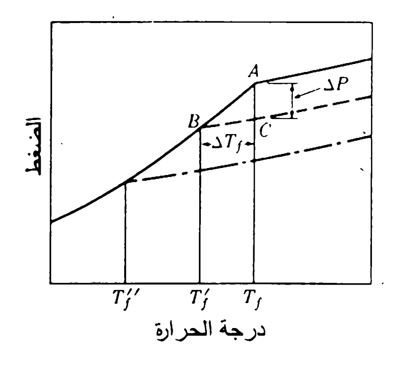
$$\text{فإن : } K_b = \frac{\triangle T}{m} = \frac{0,114}{0,222} = 0,513$$

تفيد ظاهرة ارتفاع نقطة الغليان في تعيين الأوزان الجزيئية للمواد الحلولة. يذاب وزن معين من المادة ذات الوزن الجزيئي المجهول في وزن معلوم من محل ثابت ارتفاع نقطة غليانه المولالي معلوم، ثم تقاس الزيادة في درجة الغليان ومنه يمكن حساب مولالية المحلول، ومنها يمكن حساب الوزن الجزيئي للمنحل.

أما بالنسبة لانخفاض نقطة التجمد (انظر الشكل 2 ـ 10) فقد وجد أيضا أن التغير في نقطة تجمد المحلول يتعلق بتغير ضغط البخار الناتج عن إضافة المنحل. فإذا اعتبر الشكل ABC مثلثا، فالانخفاض في نقطة التجمد $\triangle T$ يتناسب طردا مع $\triangle P$ أي مع الانخفاض في ضغط البخار. وبما أن : $\triangle P = X_2 P^o_1$ فإن :

$$\triangle T = K'_F X_2 \qquad (3)$$

حيث X_2 الكسر المولي للمنحل و K'_F ثابت تناسب. وإذا قصرنا دراستنا على المحاليل الممددة



شكل (2 ـ 10)

العلاقة بين انخفاض ضغط البخار وانخفاض نقطة تجمد محلول جسم منحل غير متطاير في محل متطاير. وتظهر في الشكل قيم ضغوط بخار المحل النقي ومحلولين بتركيزين مختلفين.

فيمكننا عندئذ أن نُجري التقريب التالي :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2/M_2}{W_1/M_1}$$

وإذا عرّفنا ثابت انخفاض نقطة التجمد K_C بالعلاقة :

$$1000\, K_C = K'_F M_1$$

فإن العلاقة (3) تأخذ الشكل التالي :

$$\triangle T = K_F\left(\frac{W_2/M_2}{W_1}\right) 1000$$

$$\triangle T = K_F m \qquad (4)$$

حيث m مولالية المحلول. وهنا أيضا تبين التجارب أن K_F تتوقف على المُحلّ فقط وليس لها أي علاقة بنوع المنحل. وقد أوردنا في الجدول (2 ـ 4) قيم K_F لبعض السوائل.

تستعمل قياسات انخفاض نقطة التجمد لتعيين الأوزان الجزيئية للمواد المنحلة بطريقة شبيهة لتلك المستعملة في تجارب ارتفاع درجة الغليان. تحل كمية موزونة بدقة من المادة المراد تعيين وزنها الجزيئي في كمية موزونة بدقة من المحل الذي يعرف ثابت انخفاض التجمد له، ثم تقاس نقطة تجمد المحلول تجريبيا، وتعين مولالية المحلول وبالتالي الوزن الجزيئي للمنحل.

تمرين (2 ـ 16) : يتجمد البنزين الصرف بالدرجة 5,4° م. وعندما يحل 1,15 غ من النفثالين في 100 غ بنزين، تصبح نقطة تجمد المحلول 4,95° م. والمطلوب حساب الوزن الجزيئي للنفثالين إذا عُلم أن ثابت انخفاض نقطة التجمد المولالي للبنزين يساوي 5,12.

الحـــــل : نحسب مولالية المحلول m :

$$m = \frac{\triangle T}{K_F} = \frac{5,4 - 4,95}{5,12} = 0,09$$

ان وزن النفثالين المنحل في 1000 غ محل يساوي 11،5 غ. وبالتالي فإن :

$$\text{الوزن الجزيئي للنفثالين} = \frac{11,5}{0,09} = 128$$

ويتفق الوزن الجزيئي للنفثالين $C_{10}H_8$ مع الوزن الجزيئي المعين تجريبيا.

وإذا حوى المحلول منحلين أو أكثر، فالمولالية التي تستعمل في حسابات الخواص الجمعية تساوي المولالية الكلية لجميع المواد المنحلة أي :

$$m = m_a + m_b + m_c + ... \qquad (5)$$

2 ـ 8 الخواص الجمعية للمحاليل الالكتروليتية

إذا كان المنحل الكتروليتا، أي إذا انقلب إلى ايونات حرة الحركة في المحلول، فإن المحلول يحوي على الأقل نوعين من الايونات ويلزم عندئذ استعمال المعادلة (5) لحساب المولالية الكلية. ويمكن اعتبار كل نوع من الأيونات كمنحل يشترك في خفض نقطة التجمد أو في أي خاصة جمعية أخرى. وقد اكتشفت هذه الخاصة المميزة للمحاليل الالكتروليتية من قبل فرانسوا ماري راؤول François Marie Raoult في عام 1884. فقد لاحظ أن انخفاض نقطة تجمد محلول ممدد من NaCl يساوي تقريبا ضعف ما هو متوقع من مولالية المحلول. فإذا حللنا 5،85 غ (0،100 مول) من NaCl في 1000 غ ماء، فإنه يُتوقع أن يتجمد المحلول الناتج ($m = 0,1$) في الدرجة ـ 0,186°م. وقد وجد بالتجربة أن المحلول يتجمد في الدرجة

ــــ 0,348 °م. وفي حالة كلوريد الزنك $ZnCl_2$ فإن انخفاض نقطة التجمد يساوي تقريبا ثلاثة أمثال مقدار الانخفاض المتوقع من حسابات الوزن الجزيئي. تدعى نسبة القيمة الملاحظة تجريبيا إلى القيمة المحسوبة لانخفاض نقطة التجمد عامل فانت هوف، ويرمز له بـ i (انظر الجدول 2 ـ 5). وقد حُصل على نتائج مشابهة في حالة الخواص الجمعية الأخرى.

المولالية (m) مول / كغ ماء	انخفاض نقطة التجمد المحسوب، ° م $\triangle T = 1,86\ m$	عامل فانت هوف		
		NaCl	$ZnCl_2$	$MgSO_4$
0,100	0,186	1,87	2,66	1,21
0,0100	0,0186	1,94	2,77	1,53
0,0025	0,00465	—	2,91	—
0,0010	0,00186	1,97	—	1,82

الجدول (2 ـ 5) : قيم الانخفاض النسبي لنقاط التجمد في المحاليل المائية للالكتروليتات

ما سبق يشكل برهانا أكيدا على وجود الالكتروليتات في المحلول بشكل ايونات موجبة وسالبة. فعندما تضرب الخاصة الجمعية (انخفاض درجة التجمد مثلا) بالعدد 2 أو بالعدد 3، لا بد من الوصول إلى الاستنتاج بأن ما يوجد في المحلول ليس جزيئات NaCl أو جزيئات $ZnCl_2$ ولكن دقائق Na و Cl أو Zn و Cl (مشحونة طبعا). وفي محلول $MgSO_4$، تُضرب الخواص الجمعية بالعدد 2 تقريبا وليس بالعدد 6. أي أن هذه المادة لا تتفكك إلى Mg و S واربع ذرات اوكسجين وانما تتفكك الى دقيقتين يحتمل ان تكونا Mg وSO_4 لأن زمرة SO_4 توجد في كثير من المركبات على شكل زمرة ثابتة. وفي يومنا هذا، لا يشكك أحد في أن الدقائق الموجودة في المحلول هي ايونات Na^+ , Cl^- , Zn^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}.

يتبين من الجدول (2 ـ 5) أن عامل فانت هوف يساوي عددا صحيحا بالتقريب (2، 3 وهكذا) في محاليل ممددة جدا فقط. وفي المحاليل الأكثر تركيزا، تسلك الأيونات كما لو لم تكن جميعها هناك : فمن قياسات انخفاض نقطة التجمد في محلول 0,1 مولالي، تبين أنه يوجد 0,187 (وليس 0,2) مول من الأيونات عند حل 0,1 مول من NaCl في كغ ماء، و 0,266 مول فقط (وليس 0,3) من الايونات عند حل 0,1 مول من $ZnCl_2$ في كغ ماء. و 0,121 مول (وليس 0,2) من الايونات عند حل 0,1 مول من $MgSO_4$ في كغ ماء. وهذا السلوك نموذجي للأيونات، وهو ناتج من التجاذب والتنافر الشديدين فيما بين الأيونات، الأمر الذي يؤدي إلى ترتيب خاص للأيونات في المحلول بدلا من أن تكون متوزعة بشكل عشوائي. فالأيون الموجب توجد بقربه، في المتوسط، أيونات سالبة أكثر من الأيونات الموجبة. ويحيط

بالأيون السالب كذلك عدد من الأيونات الموجبة أكثر من عدد الأيونات السالبة. وكنتيجة لهذا الترتيب الجزئي يظهر وكأن بعض الأيونات متزاوجة، مما يجعل الخواص الجمعية أخفض مما نحسبه من المولالية الكلية لجميع الأيونات. وفي الواقع، فإنه في المحاليل الأكثر تركيزا، وخاصة في المحلات الأقل قطبية من الماء، وجد أن قسما لا بأس به من الأيونات يتحول إلى أزواج أيونية Ion Pairs.

وعدم تطابق ما هو متوقع مع ما هو حاصل فعلا أدى إلى شك بعض الكيميائيين في أن ملحا مثل NaCl يتأين بصورة تامة في الماء. إلا أنه تبين بعد ذلك بصورة مؤكدة أن التأين كامل. والواقع أن هذا الاشكال حُلّ عام 1923 على يد العالمين ديباي Debye وهوكل Hukel اللذين اقترحا أن ثمة قوى كهربائية (تجاذبات وتنافرات) تعمل بين الايونات حتى بعد الانحلال وتنقص بالتالي من فعالية هذه الايونات، وأن **المحلول المثالي هو الذي توجد فيه الأيونات مستقلة عن بعضها دون تجاذب أو تدافع**. ويقترب المحلول من المثالية كلما كان ممددا بحيث تبتعد الأيونات عن بعضها. ويؤكد الجدول (2 ـ 5) هذه الحقيقة، إذ أنه كلما انخفضت المولالية اقتربت النتيجة التجريبية المعبرة عن انخفاض نقطة التجمد من القيمة المتوقعة لهذا الانخفاض.

تمرين (2 ـ 17) : وجد أن محلولا مائيا تركيزه 0,002 مولالي من الملح المعقد $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ يتجمد بالدرجة ـ 0,00732°م. كم مولا من الأيونات يعطي مول من هذا الملح عند حله بالماء ؟

الحــــــل : لنحسب انخفاض نقطة التجمد من المولالية المعطاة :

$$\triangle T_c = K_c\, m = 1{,}86 \times 0{,}00200 = 3{,}72 \times 10^{-3}$$

والان لنقارن قيمة الانخفاض في نقطة التجمد المحسوبة هذه مع انخفاض نقطة التجمد المقاس تجريبيا أي $7{,}32 \times 10^{-3}$ °م. فقيمة عامل فانت هوف :

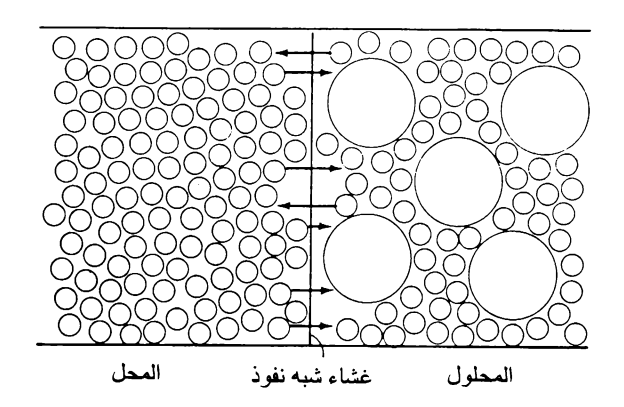
$$i = \frac{7{,}32 \times 10^{-3}}{7{,}72 \times 10^{-3}} = 1{,}97 \simeq 2$$

وهكذا يتبين أن مولا من هذا الملح المعقد يعطي مولين من الأيونات أي $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ و Cl^-.

2 ـ 9 الضغط الحلولي (الأوسموزي) Osmotic Pressure

لم يكن من الممكن للحياة أن تقوم لولا خاصة متميزة للأغشية الخلوية من شأنها أن تسمح لبعض الجزيئات والأيونات، وليس لغيرها، أن تعبر خلالها. يدعى الغشاء الذي يتمتع بهذه الخاصة غشاء **شبه نفوذ Semipermeable**، ويعتبر السيلّوفان والرقائق الجلدية أمثلة أخرى على الأغشية شبه النفوذة. وهذه الأغشية تفيدنا فائدة أخرى أقل أهمية من الحياة، فهي تمكننا من قياس خاصة جمعية رابعة من خواص المحاليل.

لنفرض أن لدينا غشاءا نفوذا للمحل ولكنه غير نفوذ بالنسبة للمنحل في محلول ما. فالسيلّوفان مثلا نفوذ للماء ولكنه غير نفوذ للسكر. وسنحاول فصل محلول سكري إلى مكوناته بواسطة هذا الغشاء (الشكل 2 ـ 11). فالتفسير البسيط لما يحدث هو أن جزيئات الماء تصطدم بصورة مستمرة مع الغشاء من جانبيه، ولكن عدد الاصطدامات في الثانية يكون من جهة طرف المحلول (اليمين) أقل من عدد الاصطدامات من جهة الماء النقي (اليسار). ففي المحلول، تحتل جزيئات السكر بعض الفراغ المجاور للغشاء بدلا من جزيئات الماء، إذ أن تركيز الماء في المحلول أقل مما هو في الماء النقي. فالغشاء نفوذ للماء، وهذا يعني أن الغشاء يسمح لبعض جزيئات الماء المصطدمة بالعبور خلاله. وبما أن عدد الاصطدامات من اليسار أكبر من الاصطدامات من اليمين لذلك ينفذ من جزيئات الماء من اليسار إلى اليمين عدد أكبر مما ينفذ من اليمين إلى اليسار. وتكون النتيجة النهائية للعملية عبور جزيئات المحل إلى المحلول أو انتقالها من المحلول الممدد إلى المحلول الأكثر تركيزا خلال الغشاء شبه النفوذ. تعرف هذه الحادثة باسم الحلول أو الظاهرة الأوسموزية Osmosis. وبالطبع فإن جزيئات السكر تصطدم أيضا بالغشاء من اليمين ولكن الغشاء لا يدع أيا منها ينفذ من خلاله.

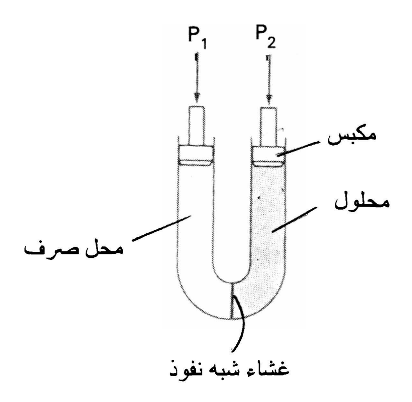


⟵ اتجاه العبور الصافي للمحل

شكـــل (2 ـ 11)

التدفق الأوسموزي من المحل النقي إلى المحلول

ويمكن جعل الماء ينفذ خلال الغشاء بتطبيق ضغط أكبر على إحدى الجهتين منه على الأخرى. ويبين الشكل (2 ـ 12) جهازا يمكن استعماله لتحقيق هذا الغرض. فبتطبيق ضغط P_2 على طرف المكبس الأيمن أكبر من الضغط P_1 المطبق على طرف المكبس الأيسر يندفع الماء من اليمين إلى اليسار. وهكذا يمكن إيقاف التدفق الأوسموزي من اليسار إلى اليمين بإضافة ضغط زائد إلى المكبس الأيمن. وهذا الضغط الاضافي اللازم لوقف التدفق وجعل المحلول بحالة توازن مع المحل النقي هو **الضغط الأوسموزي (الحلولي)** π **للمحلول** : $\pi = P_2 - P_1$. وقد وجد في حالة المحاليل الممدة أن قيمة π (مقدرة بالضغط الجوي) تعطى



شكل (2 ـ 12)
جهاز قياس الضغط الأوسموزي

بالمعادلة :

$$\pi \simeq MRT$$

حيث M مولاريه المنحل (مول/لتر)، R ثابت الغازات 0،082 لتر جو/مول. كلفن، و T درجة الحرارة المطلقة. وبما أن الضغط الاوسموزي يتناسب مع تركيز المنحل ولا علاقة له بنوع المنحل فهو خاصية جمعية.

وإذا تساوى محلولان في الضغط الحلولي وصفا بأنهما متساويا الضغط الحلولي isotonic. فدم الانسان متساوي الضغط الحلولي مع محلول 0,16 M من NaCl. فإذا ابتلع الانسان محلولا كماء البحر ضغطه الحلولي أعلى من الدم، يتدفق الماء من الدم إلى المحتويات في جهاز الهضم. ويتم العكس بحال شرب الماء النقي.

وإذا جُعل الازدياد في الضغط $(P_2 - P_1)$ أكبر من الضغط الحلولي يتدفق المحل من المحلول إلى المحل النقي. وهذا هو مبدأ **الظاهرة الأوسموزية العكسية التي** يمكن الاستفادة منها لتنقية الماء المالح أو الملوث.

وكلما ازداد الضغط الأوسموزي كان تركيز المحل أخفض. ولهذا يميل المحل إلى أن يتدفق من المحلول ذي الضغط الأوسموزي الأخفض إلى المحلول ذي الضغط الأوسموزي الأعلى.

ومن الناحية التجريبية فإن قياس انخفاض نقطة التجمد أسهل الخواص الجمعية إلا في حالة المنحلات ذات الوزن الجزيئي العالي، كالبروتينات والنشويات حيث تكون قياسات الضغط الأوسموزي هي المفضلة لتعيين الوزن الجزيئي للمادة المنحلة.

تمرين (2 ـ 18) : يبلغ الضغط الأوسموزي لمحلول يحوي 1,00 غ من الأنسولين Bovine insulin (مادة بروتينية) في اللتر مقدار 3,1 تور في درجة حرارة 25° م. احسب الوزن الجزيئي للانسولين.

الحـــــل : يرتبط الضغط الأوسموزي مع التركيز بالمعادلة : $M = \frac{\pi}{RT}$
وبما أن ضغط جو واحد = 760 تور لذلك فإن :

$$M = \frac{3,1}{760} \times \frac{1}{0,082 \times 298}$$

$$M = 1,7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

وبما أن وزن الأنسولين المنحل يساوي 1,00 غ لذلك فإن الوزن الجزيئي M_w لهذه المادة يعطى بالعلاقة :

$$\frac{1}{M_w} = 1,7 \times 10^{-4}$$

$$M_w = \frac{1}{1,7 \times 10^{-4}} = 6,0 \times 10^3 \text{ g/mol}$$

والقيمة الحقيقية للوزن الجزيئي لهذه المادة هي 5733 غ.

فالمنحلات ذات الوزن الجزيئي المرتفع، كالأنسولين، تعطي ضغوطا أوسموزية يمكن قياسها بسهولة، ولكن الانخفاض بنقاط تجمدها يكون صغيرا. أما المنحلات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة، كالنفثالين مثلا فتعطي قيما مقبولة ومناسبة لانخفاض نقطة التجمد بينما يكون ضغطها الحلولي كبيرا، كما أن الأغشية شبه النفوذة التي لا تسمح لهذه المنحلات بالنفوذ نادرة. وهكذا فإن هاتين الطريقتين تتممان بعضها بشكل جيد، فانخفاض نقطة التجمد أنسب إذا كان الوزن الجزيئي منخفضا، وقياس الضغط الحلولي أنسب إذا كان الوزن الجزيئي مرتفعا.

2 ـ 10 تمازج السوائل

يمكن القول بصورة عامة أن السوائل المتشابهة كيماويا مزوجة miscible بكل النسب، بينما تميل السوائل المتباينة كثيرا في الصفات الكيماوية لأن تكون غير مزوجة immiscible. فأزواج : الماء وحمض الخل، الماء والغليسرول، والبنزين والتولوين مزوجة بكل النسب أي بصورة تامة. وفي الواقع فإن الزوجين الأولين يتألفان من مواد قطبية، بينما البنزين والتولوين مواد غير قطبية. وفي حالات كهذه لا يوجد محلول مشبع، أي أن هذه السوائل تمتزج بكل النسب. أما الأزواج الأخرى من السوائل، فهي مزوجة جزئيا، إذ ينحل كل منها في الآخر بشكل محدود ويتكون بذلك محلولان مشبعان. وحتى السوائل التي توصف بأنها عديمة

الامتزاج، كالماء ورباعي كلوريد الكربون مثلا (الأول قطبي والآخر غير قطبي)، فهي عادة حلولة بشكل محدود الواحد في الآخر. وكمثال على الامتزاج الجزئي الملحوظ حالة الماء وثنائي ايثيل الايثر $(C_2H_5)_2O$). فعندما يخض هذان السائلان مع بعضهما تظهر طبقتان تحوي كل منهما ماء وايثر، ولكن بنسب متباينة جدا. ففي الطبقة الدنيا 94،1 % ماء وفي الطبقة العليا 1،3 % ماء فقط. وبمعنى آخر يتكون طوران Phases سائليان يتباينان في التركيب. ويمكن رسم مخطط أطوار Phase diagram مناسب لأمثال هذه الجمل السائلية.

2 ـ 11 غليان محلول ذي مكونين طيارين

إذا مزج سائلان طياران يؤلفان محلولا مزوجا دون أن يؤدي هذا المزج إلى امتصاص حرارة أو انتشارها، فإن المحلول الناتج محلول مثالي تتبع مكوّناته قانون راؤول، أي :

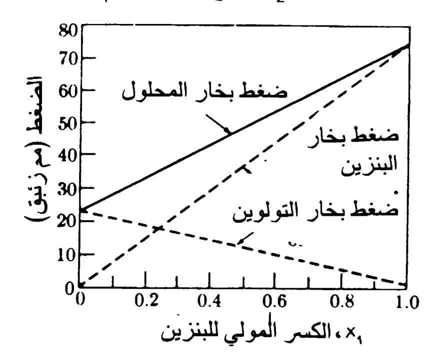
$$P_1 = X_1 P_1^{\circ} \qquad P_2 = X_2 P^{o}_2$$

يساوي ضغط بخار المحلول في هذه الحالة مجموع الضغطين الجزئيين للمكوِّنين :

$$P_T = P_1 + P_2 = X_1 P^{o}_1 + X_2 P^{o}_2$$

ويبين الشكل (2 ـ 13) كيف يتغير الضغط الجزئي لكل مكوّن وكذلك الضغط الكلي لبخار المحلول. ومن الضروري أن نلاحظ هنا أن تركيب البخار ليس مماثلا لتركيب المحلول الذي يتوازن معه. مثال ذلك مزيج للبنزين (المكوِّن 1) والتولوين (المكون 2) يكون الكسر المولي للبنزين فيه $X_1 = 0{،}33$ وللتولوين $X_2 = 0{،}67$. ففي الدرجة 20° م وجد أن :

$$P_1^{\circ} = 75 \text{ تور}, \quad P_2^{\circ} = 22 \text{ تور}$$



شكـــل (2 ـ 13)

ضغط البخار كتابع لتركيب محلول مثالي من البنزين والتولوين

وبالتالي :

$$P_1 = 0{,}33 \times 75 = 25 \text{ تور}$$

$$P_2 = 0{,}67 \times 22 = 14 \text{ تور}$$

$$P_T = P_1 + P_2 = 39 \text{ تور}$$

أما تركيب البخار بوحدات الكسر المولي فيمكن معرفته بتطبيق قانون دالتون. ففي الطور البخاري يكون لدينا :

$$X_1 = \frac{P_1}{P_T} = \frac{25}{39} = 0,64 \qquad , X_2 = \frac{P_2}{P_T} = \frac{14}{39} = 0,36$$

وهكذا نجد أن البخار أغنى مرتين تقريبا بالبنزين بالمقارنة مع المحلول. وذلك يؤكد حقيقة عامة معروفة وهي أن البخار أغنى دوما بالمكوِّن الأكثر تطايرا من مركِّبات المحلول. وهذا الأمر هو الأساس الذي يعتمد عليه لفصل مكونات المحلول. فإذا كُثِّف هذا البخار ثم ترك المزيج السائل الناتج كي يتوازن مع بخاره فإن هذا البخار يكون بدوره أغنى بالبنزين من المحلول المتوازن معه. فإذا أخذ هذا البخار وكثِّف مرة أخرى وترك كي يتبخر فإن البخار الناتج يكون أغنى بالبنزين، وهكذا...

وإذا كررت عملية التبخر والتكاثف عدة مرات حصلنا في النهاية على بخار يتألف من البنزين النقي تقريبا، وسائل متوازن معه يتألف تقريبا من التولوين النقي. وهذا ما يحصل عادة في **عمود التقطير التجزيئي**، الذي تجري فيه دورات متتالية من عمليات التبخر والتكاثف مما يؤدي إلى أن تكون المادة التي تصل قمة العمود، مؤلفة بصورة رئيسية من المكون الأكثر تطايرا في المزيج المقطر.

2 ـ 12 المحاليل الغرويـــة

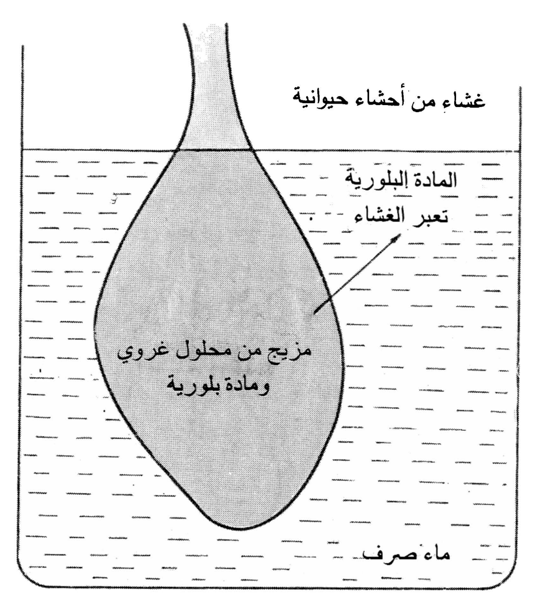
ذكرنا في مطلع هذا الفصل (الفقرة 2 ـ 1) أن بعض المواد ـ كالصابون مثلا ـ تتبعثر في الماء مشكلة جملة غروية. وعلى الرغم من أن المواد الغروية قد عرفت، واستعملت، ودرست دراسة محدودة قبل عام 1861 إلا أن هنالك إجماعا بأن **توماس غراهام** T. Graham هو الذي بدأ وضع أسس علم الغرويات بالأبحاث التي نشرها في ذلك العام.

فقد درس غراهام قابلية المواد المختلفة، للانتشار diffusion إلى الماء عبر أغشية حيوانية. ووجد نتيجة لذلك أن ثمة نوعين من المواد :

أ ـ تلك التي تنحل في الماء وتنتشر بسرعة عبر الغشاء، ومنها الأملاح اللاعضوية.

ب ـ تلك التي تنتشر عبر الغشاء ببطء شديد كما هو الحال في الألبومين والجيلاتين. ووجد غراهام أيضا أنه يمكن الحصول على المواد من النوع الأول بسهولة بشكل بلوري صلب، ولذلك اقترح تسميتها بالمواد القابلة للتبلور Crystalloid، بينما لا يمكن الحصول على مواد النوع الثاني بشكل بلوري. وقد كان غراهام أول من أطلق كلمة **غروي Colloid على النوع الثاني، بمعنى أن هذه المواد تشبه الغراء.**

يبين الشكل (2 ـ 14) نوع التجارب التي قام بها غراهام، حيث استعمل كيسا مصنوعا من أحشاء حيوانية ووضع فيه مزيجا من محلول غروي ومادة بلورية. فعندما غمس غراهام الكيس في ماء نقي لاحظ أن دقائق المادة البلورية (الأيونات) تعبر ثقوب الغشاء. فإذا تصورنا الغشاء الحيواني صفيحة مادية تحوي ثقوبا فإن الدقائق الأصغر من هذه الثقوب فقط هي التي تعبر الغشاء، بينما لا تعبر المواد الغروية الغشاء لأن دقائقها أكبر من ثقوبه. وفي الواقع فإننا إذا نظرنا بالعين المجردة أو بالمجهر إلى تبعثر الجيلاتين أو الألبومين في الماء، فلا يمكننا أن نرى الدقائق. فالدقائق في التبعثر الغروي أكبر بكثير من الجزيئات أو الأيونات في المحاليل الحقيقية، ولكنها صغيرة جدا إذا ما قورنت بالدقائق المبعثرة في خليط غير متجانس كخليط الرمل الناعم والماء.



شكـــل (2 ـ 14)
تجارب غراهام للتفريق بين الغرويات والبلوريات

أما الآن فلم يعد تعريف غراهام للغرويات مقبولا لأن كثيرا من المواد التي اعتبرها غراهام غروية، كالهيموغلوبين وزلال البيض، يمكن تحضيرها على شكل بلورات. وبالاضافة إلى ذلك فإنه ثبت أن الحالة الغروية ليست صفة خاصة لبعض المواد دون غيرها. فقد وجد عمليا أن كل المواد تقريبا، سواء كانت غازية، سائلة أو صلبة يمكن أن توجد بحالة غروية بطريقة أو بأخرى.

وحسب المفهوم الحديث، يقال بأن مادة ما **موجودة بحالة غروية عندما تكون على شكل دقائق يقع أحد أبعادها الثلاثة على الأقل في المجال 10 ـ 2000 أنغستروم**

(1 ـ 200 نانومتر). وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار دقائق الجيلاتين في الماء محلولا غرويا حيث أنها كرات أنصاف أقطارها حوالي 1000 أنغستروم. ومثل هذه الدقائق لا يمكن رؤيتها بوضوح حتى بأقوى المجاهر الضوئية.

وبهذا التعريف تكون الدقائق الغروية إما جزيئات كبيرة Macromolecules معينة أو تجمعات كبيرة لجزيئات أو لذرات صغيرة. وتقع الجملة الغروية في منتصف الطريق بين المحلول الحقيقي (محلول NaCl في الماء مثلا) والجملة التي تحوي طورين متمايزين (الرمل والماء مثلا). فالمحلول الحقيقي متجانس بينما جملة الرمل والماء غير متجانسة. أما الجملة الغروية فالدقائق المعلقة فيها لا هي صغيرة إلى حد يعتبر عنده المحلول الذي يحويها حقيقيا، ولا هي كبيرة إلى الحد الذي تسقط فيه نحو الأسفل على هيئة طور آخر. **أي أن الجملة الغروية مرحلة انتقالية بين التجانس وعدم التجانس.** وهكذا فإن **الجملة الغروية تحوي طورين متداخلين : الدقائق الغروية التي تؤلف الطور غير المستمر والمُحلّ الذي يؤلف الطور المستمر.**

تدعى الدقائق الغروية المتبعثرة في غاز حلالة هوائية Aerosol أما الغرويات الصلبة المتبعثرة في سائل فتدعى «محاليل غروية» بالرغم من أنه يفضل أن تقتصر كلمة محلول على معناها التقليدي، أي الخليط المتجانس من المحل والايونات أو الجزيئات. ولذلك فإنها تسمى أيضا حلالة Sol. وعلى أية حال فيفضل مصطلح **التبعثر الغروي** **Colloidal dispersion** حيث يدعى الطور الذي تتبعثر فيه الدقائق الغروية **وسط التبعثر**. وندرج في الجدول (2 ـ 6) نماذج الغرويات الممكنة.

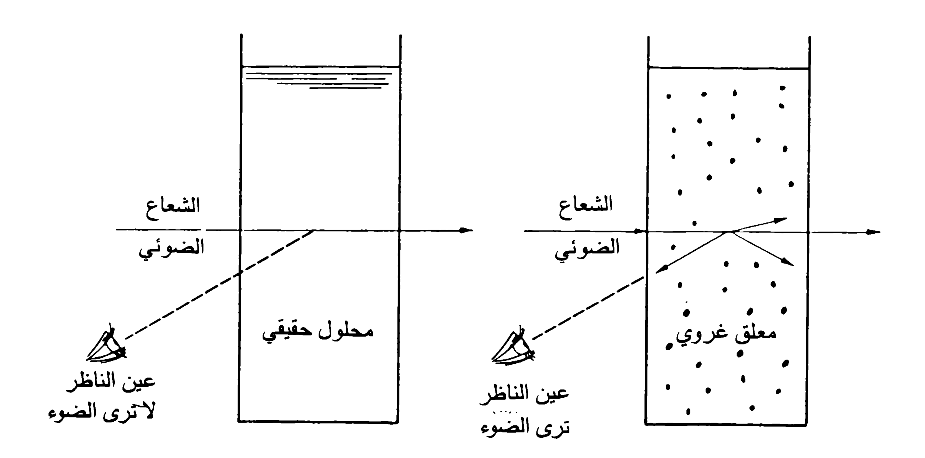
الطور المتبعثر	وسط التبعثر	اسم الجملة الغروية	أمثلة
صلب	غاز	حلالة هوائية	دخان، غبار
صلب	سائل	حلالة Sol	AgCl في الماء، النشا في الماء، الدهان
صلب	صلب		الزجاج الملون بالمعادن المتبعثرة فيه
سائل	غاز	حلالة هوائية	ضباب، غيوم
سائل	سائل	مستحلب	الحليب، مايونيز
سائل	صلب	مستحلب صلب	الجبنة، الزبدة، الجيلاتين وراسب هيدروكسيد الألمنيوم.
غاز	غاز		ليس له وجود
غاز	سائل	رغوة	الكريما المخفوقة، فقاعات الصابون
غاز	صلب	رغوة صلبة	حجر الخفَّان Pumice Stone

الجدول (2 ـ 6) : نماذج لتبعثرات غروية

وهناك أمثلة أخرى للجمل الغروية من الحياة اليومية : فالقهوة التي نشربها كل يوم عبارة عن معلق صلب في الماء السكري. وكذلك الكبريت الذي ينشأ عن أكسدة H_2S في محلول مائي ذو مظهر حليبي مصغر وينفذ من ورقة الترشيح. أما تبعثر سائل في سائل فأفضل مثال له هو الحليب الذي هو مادة دسمة مبعثرة في محلول مائي، وكذلك المايونيز الذي هو زيت مبعثر في الخل. وفي أمثال هذه الجمل يوجد ما يدعى **عامل الاستحلاب** Emulsifying agentالذي يثبت الجملة الغروية. فعندما يخض الكيروسين مع الماء تتبعثر جزيئاته مبدئيا ولكنها لا تلبث أن تتجمع على بعضها مؤدية إلى انفصال طبقة الكيروسين عن طبقة الماء، وذلك لعدم وجود عامل استحلاب يثبت الجملة. أما في حالة الحليب فإن بروتين الكازيين Casein هو الذي يثبت تبعثر المادة الدسمة السائلة في الماء. وفي المايونيز الذي هو مزيج من ماء محمض بقليل من حمض الأستيك مع زيت الزيتون (أو زيت الذرة) يقوم صفار البيض بدور عامل استحلاب. وما الصابون سوى عامل استحلاب يساعد في تكون مستحلب غروي ثابت من الماء والمواد الدهنية العالقة على اليدين مثلا بعد أكلة دسمة.

2 ـ 13 خواص الجمل الغروية

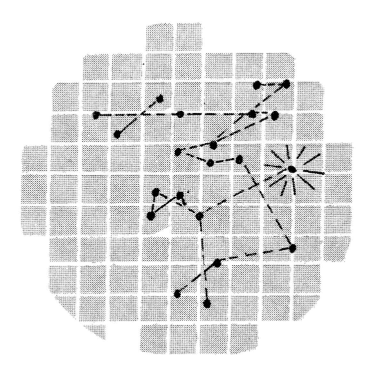
1 ـ فعل تندال Tyndall Effect : عندما يمر الضوء عبر محلول حقيقي فإن عين الناظر العمودية على اتجاه الشعاع الضوئي (انظر الشكل 2 ـ 15) لا ترى الضوء. أما في التبعثر الغروي فينتثر الضوء في اتجاهات كثيرة ويمكن رؤيته بسهولة. وقد درست هذه الظاهرة من قبل تندال عام 1869 وسميت لذلك باسمه.



شكـــل (2 ـ 15)
انتشار الضوء في التبعثر الغروي

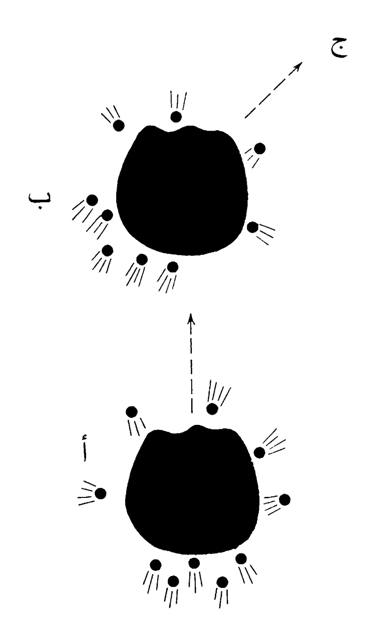
فحلالة أوكسيد الحديد (III) لها مظهر المحلول الحقيقي بلون أحمر. إلا أن هذه الحلالة تنثر الضوء بشدة ولهذا يعتبر محلول أوكسيد الحديد غرويا. ومن الأمثلة الشائعة على فعل تندال أيضا تبعثر الضوء بدقائق الغبار في الحزمة الضوئية الصادرة عن جهاز الاسقاط السينمائي في غرفة مظلمة. وتعزى عاتمية Opacity التبعثرات الغروية إلى انتثار الضوء بفعل تندال. فكل من الماء والزيت على حدة شفاف، إلا أن التبعثر الغروي للزيت في الماء له مظهر حليبي ولا يمكن الرؤية من خلاله.

2 ـ **الحركة البراونية** : إذا فحصنا، بمجهر ضوئي، تبعثرا غرويا على زاوية قائمة بالنسبة لمسار الضوء، وبحيث تكون خلفية التبعثر الغروي مظلمة، نلاحظ الدقائق الغروية لا بشكل دقائق ذات أبعاد محددة ولكن كبقع مضيئة صغيرة متحركة. ويمكن من تتبع هذه البقع بالضوء المنعكس، أن نلاحظ أن دقائق التبعثر الغروي تتحرك باستمرار بصورة عشوائية، بحيث تكون مساراتها على شكل خطوط منكسرة (الشكل 2 ـ 16). تدعى هذه الحركة العشوائية للدقائق الغروية في الوسط المبعثر الحركة البراونية نسبة إلى عالم النبات البريطاني روبرت براون Robert Brawn الذي درسها لأول مرة عام 1827.



شكل (2 ـ 16)
الحركة البراونية

وقد بقي السبب المؤدي للحركة البراونية غامضا إلى أن قام البرت اينشتاين عام 1905 بتحليل رياضي لها. وتبين نتيجة لذلك أن الدقائق المجهرية المعلقة في وسط يجب أن تتحرك حركة عشوائية لأن عدد اصطدامات جزيئات الوسط المُبعثِر على الجوانب المختلفة للدقيقة (الشكل 2 ـ 17) غير متساو. فالدقيقة المبينة في الشكل تتحرك من الموضع أ إلى ب ثم ج. وارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة الحركة البراونية مما يؤكد أن الطاقة الحركية للجزيئات تابع لدرجة الحرارة.



شكـــل (2 ـ 17)
سبب الحركة البراونية

وقد بقي بعض العلماء البارزين حتى عام 1905 يعتبر الذرات والجزيئات دقائق خيالية تنحصر فائدتها في الدراسات النظرية فقط. وكان يعتقد حتى ذلك الحين أن عدد الصدمات في أية لحظة متساو تقريبا على الجوانب المختلفة للدقيقة، ولذلك فليس ثمة مبرر للدقائق الغروية كي تتحرك. وقد أمكن للعالم الفرنسي جان بيرّان Jean Perrin أن يتأكد تجريبيا من توقعات اينشتاين النظرية، ونال جائزة نوبل تقديرا لعمله. وهكذا أمكن بالتنبؤ النظري أولا ثم بالتحريات المخبرية التغلب على آخر الشكوك حول كون الذرات والجزيئات دقائق حقيقية واقعية، كما تأكد أيضا، دون شك، أن دقائق المادة في حركة دائمة.

3 ـ الامتـــزاز Adsorption : تتميز المادة عندما تكون في حالة غروية بمساحة سطحية واسعة جدا. ففي كل مرة يقسم جسم صلب يتشكل سطحان جديدان. فإذا أخذنا مكعبا من النيكل طول ضلعه 1 سم فإن مساحة سطحه تساوي 6 سم^2 ويبلغ وزنه 8،90 غرام. فإذا قسم هذا المكعب إلى ألف بليون بليون مكعب صغير، فسيكون ضلع المكعب الصغير مساويا 1×10^{-7} سم (10 انغستروم). وسيكون مجموع مساحة سطوح هذه المكعبات الصغيرة، التي تزن 8،90 غراما، 60 مليون سم^2.

فعلى سطح كل دقيقة هنالك قوى فاندرفالس لم تقم بعملها، وكذلك قوى تكافؤ بإمكانها الارتباط بذرات (أو جزيئات أو أيونات) مواد غريبة موجودة بجوار الدقائق. وهذا الالتصاق للمواد الغريبة على سطح الدقيقة يدعى **امتزاز**. وتتجمع المواد الممتزة على سطح الدقيقة في

طبقات لا يزيد سمك الواحدة منها عن جزيء أو اثنين (أو أيونين). كما تتوقف كمية المادة الغريبة الممتزة على مقدار مساحة السطح الذي تمسه. ويعتبر الامتزاز ظاهرة عامة في جميع المواد الصلبة، إلا أن له أهمية خاصة في حالة الغرويات نظرا للسطح الهائل الذي تتمتع به.

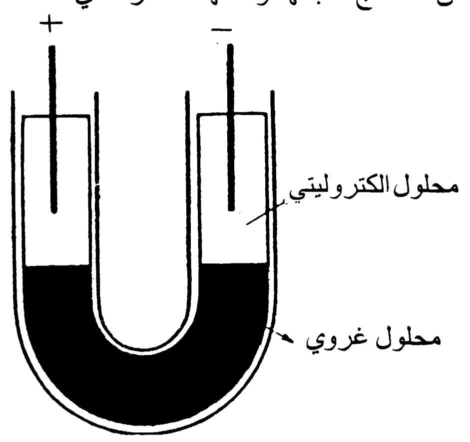
تقوم الطبقات الرقيقة الممتزة على السطح **بحماية الدقائق الغروية** من بعضها. فالجيلاتين مثلا مادة بروتينية ذات وزن جزيئي مرتفع، وله خاصة امتزاز طبقة رقيقة جدا من الماء على سطحه. فهذا الغشاء من جزيئات الماء المرتبط بشدة على سطح الجيلاتين يحمي دقيقة الجلاتين من التخثر مع دقيقة جيلاتين أخرى. فإذا اصطدمت دقيقتان من الجيلاتين مع بعضهما فإنهما لا تتخثران لأن أطراف الجيلاتين لا يمكن أن تلامس بعضها. ويستفاد من خاصة الجيلاتين هذه لتثبيت غرويات بروميد الفضة في **تحضير أفلام التصوير الضوئي**. فعند تحريك حبيبات بروميد الفضة الدقيقة في الماء لا تلبث أن تترسب. أما إذا مزج بروميد الفضة مع الجيلاتين، فإن الجيلاتين يكون غشاء رقيقا على السطح الخارجي لحبيبات بروميد الفضة. ويمتز الجيلاتين بدوره طبقة من الماء أي يتشكل حول بروميد الفضة غشاءان واقيان لابقائه على شكل معلق.

وعندما توجد في الوسط المبعثر ايونات فإن الدقائق الغروية تمتص نوعا واحدا فقط من هذه الايونات مما يكسبها شحنة كهربائية سالبة أو موجبة. فحلالة أوكسيد الحديد تتألف من جُماعات مؤلفة من وحدات أوكسيد الحديد ذات شحنة موجبة بسبب امتصاص ايونات الهيدروجين. وهذه الشحنة تساعد على تثبيت التبعثر الغروي إذ تتنافر هذه الجُماعات ولا تتخثر. وفي العادة عندما تصطدم دقيقة ما أثناء حركتها البراونية بدقيقة أخرى تتخثر الدقيقتان مشكّلتين دقيقة أكبر. والدقيقة الناتجة من التصادمات بين الدقائق الغروية تكون كبيرة لدرجة لا يمكن للحركة البراونية أن تبقيها في المعلق. ويكون كبريتيد الزرنيخ (III) , As_2S_3 بالمقابل دقائق ذات شحنة سالبة بامتزازه أيوناتSH^- أوOH^-. فبمزج حلالة أوكسيد الحديد الموجبة مع حلالة كبريتيد الزرنيخ (III) السالبة ستتخثر الحلالتان في آن واحد (الشكل 2 ـ 18).

شكـــل (2 ـ 18)
امتزاز الايونات على سطح الدقائق الغروية

ويمكن إظهار طبيعة الشحنة الكهربائية المتوضعة على بعض الدقائق الغروية بدراسة **الرحلان الكهربائي electrophoresis أي رحلان الدقائق الغروية في حقل كهربائي**.

ويبين الشكل (2 ـ 19) الجهاز المستعمل لهذا الغرض. يملأ أنبوب على شكل U جزئيا بالمحلول الغروي، ثم يملأ باقي الأنبوب بعناية بمحلول الكتروليتي كثافته أخفض من كثافة المحلول الغروي بحيث يبقى محلول الالكتروليت على السطح. ويجب أن يكون هذا المحلول مختلفا في مظهره عن المحلول الغروي بحيث يرى الحد الفاصل بين المحلولين بوضوح، كما يجب أن يكون ناقلا جيدا للتيار الكهربائي، وألا يؤدي عند إضافته إلى تخثر المحلول الغروي. وتتحقق هذه الشروط في ملح مثل بروميد الصوديوم. يغمس مسريان يوصلان بقطبي مولد للتيار المتواصل ويمرر تيار خفيف بكمون ضئيل لا يكفي لحدوث عملية تحلل كهربائي. وبعد فترة من الزمن تتراوح بين 30 دقيقة و 48 ساعة يلاحظ هبوط في أحد الحدين الفاصلين بين المحلولين وارتفاع في الآخر. فمن معرفة الاتجاه الذي تتحرك فيه الدقائق الغروية يمكن تعيين نوع الشحنة الممتزة عليها. فمبلاحظة الرحلان الكهربائي لحلالة أوكسيد الحديد في هذه الخلية، وجد أن السطح الفاصل يتحرك باتجاه المسرى السالب مبتعدا عن المسرى الموجب، وهذا يعني أن الغروي ذو شحنة موجبة. وبملاحظة السرعة التي تتم بها الحركة يمكن أن نحصل على معلومات عن حجم الدقائق الغروية وشكلها. وقد طبقت طريقة الرحلان الكهربائي بنجاح كبير في دراسة جزيئات البروتين، ففي المحلول الحمضي تمتز جزيئات البروتين أيونات الهيدروجين فتكسب شحنة موجبة. ومن دراسة حركة البروتينات في الحقل الكهربائي أمكن استنتاج حجمها وشكلها، الأمر الذي ساعد على فهم سلوكها.



شكـــل (2 ـ 19) الرحلان الكهربائي

2 ـ 14 تطبيقات حادثة الامتزاز

لعملية الامتزاز تطبيقات بالغة الأهمية يتمثل أولها في فحم الخشب * الذي يحوي عددا كبيرا من الذرات السطحية بالمقارنة مع عدد الذرات الكلي. ويتألف فحم الخشب من كربون

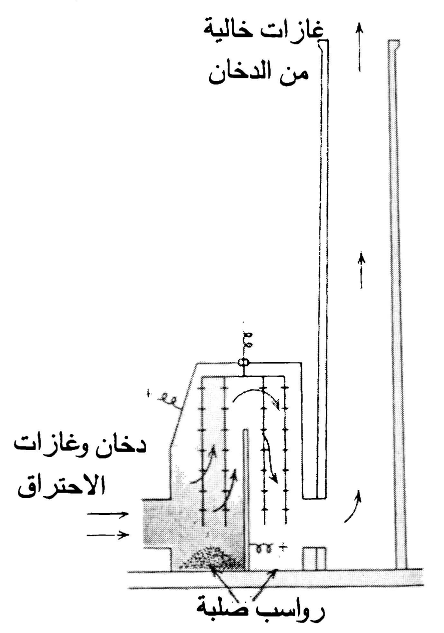
* يستعمل لهذا الهدف فحم الخشب العادي أوفحم الخشب الفعال الذي يحضر بتسخين فحم الخشب في الهواء أو البخار بحيث يحترق نصفه ويبقى النصف الآخر على شكل شديد المسامية.

صلب يَحصُرُ بين ذراته شبكة من الانفاق الصغيرة المنتشرة خلالها. وتقدر مساحة سطوحه بحوالي 90 م^2 لكل غرام واحد. وفوق هذه المساحة الواسعة تقع ذرات الكربون ذات التكافؤات غير المشبعة. فهذه الذرات الفعالة تستطيع جذب الجزيئات، وخاصة القطبية منها. وبهذا الشكل يمكن تعليل خاصة الامتزاز الشديد الذي يتمتع به الفحم الخشبي. فعند إمرار مزيج من غازي H_2S و O_2 فوق سطح الفحم الخشبي، يمتز H_2S بصورة انتقائية لأن H_2S جزيء قطبي، طرف الكبريت فيه أكثر سلبية من طرف الهيدروجين، الأمر الذي يؤدي إلى امتزازه أكثر مما يُمتز جزيء الأكسجين المتناظر وغير القطبي. ويُعتمد على خاصة الفحم الخشبي هذه في استعماله في الأقنعة الغازية، إذ يمتز الفحم الخشبي الغازات السامة ذات الجزيئات المعقدة القطبية ويدع الأوكسجين يمر للتنفس.

وفي درجات الحرارة المرتفعة يصبح الامتزاز أصعب نظرا لازدياد حركة الجزيئات. ووفق هذا المبدأ يمكن استعادة نشاط الفحم الخشبي بعد أن يتغطى سطحه بشكل كامل، وذلك بتسخينه لطرد الغازات الممتزة على السطح. أما في درجات الحرارة المنخفضة فتكون حركة الجزيئات قليلة ويزداد الامتزاز. وفي الواقع فإنه في درجات الحرارة شديدة الانخفاض يصبح الانتقاء أقل أهمية لدرجة يمكن فيها للجزيئات غير القطبية أن نمتز على السطح بفعل تجاذب فان درفالس على الأغلب. وفي درجة حرارة النيتروجين السائل (‎−196°‎ م) يُمتزُّ الأوكسجين بشدة على الفحم الخشبي.

وللامتزاز كذلك تطبيقات كثيرة في عمليات الفصل الانتقائي نذكر منها :

1 ـ **ترسيب الحلالات الهوائية** : يتم ذلك بطريقة شائعة الاستعمال لتخريب الدخان والحلالات الهوائية الأخرى تسمى طريقة كوترل Cottrell للتخثر بالكهرباء (الشكل 2 ـ 20).



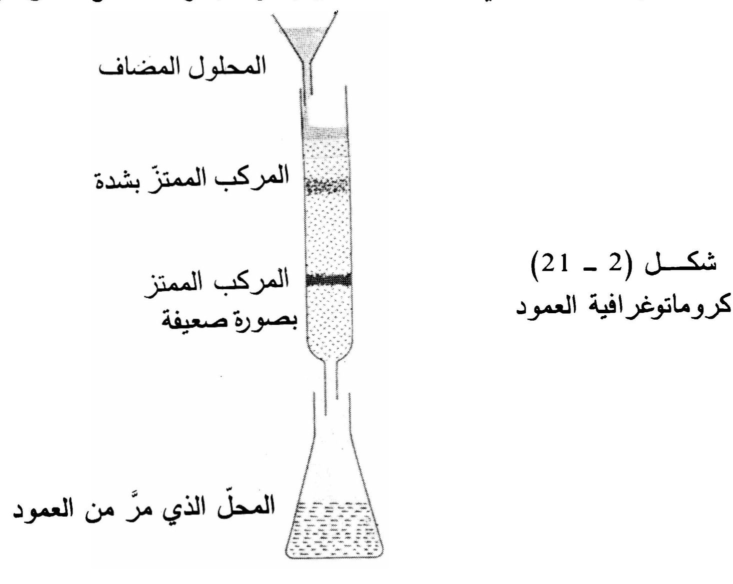
شكـــل (2 ـ 20)
مُرسِّـــب كوتـــرل

يساق الدخان، في هذه الطريقة، عبر سلسلة من رؤوس حادة مشحونة بكمون عال (2000 ـ 75000 فولت). فالرؤوس الحادة تطلق الكترونات شديدة السرعة تقوم بدورها بتأيين الجزيئات في الهواء. ثم تمتز دقائق الدخان الايونات الناتجة الموجبة فتصبح بذلك مشحونة بشدة تجعلها تنجذب وتستقر على المساري المشحونة بشحنة سالبة. وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في الصناعة لغرضين رئيسيين : لازالة جسيمات المواد الملوثة من غازات المصانع وكذلك لاستعادة بعض الأجسام الصلبة القيّمة ذات الدقائق الصغيرة خوفا عليها من الضياع.

2 ـ **الكروماتوغرافية Chromatography** : إذا مرر خليط من المواد فوق مادة مازة فيمكن التحكم في الشروط التجريبية بصورة يمكن معها فصل مكونات الخليط عن بعضها عن طريق الامتزاز الانتقائي. وقد كانت المواد المفصولة بواسطة هذه الطريقة في البداية ملونة، ولذلك سميت هذه الطريقة بالفصل **الكروماتوغرافي أو الكروماتوغرافية**. ووجد بعد ذلك أن لطرق الفصل هذه تطبيقات في مجالات كثيرة، ولكن نجاحها الأكبر كان في مجال فصل الخلائط الحيوية. فالحموض الأمينية والبروتينات وهيدرات الكربون Carbohydrates والفيتامينات والهرمونات تقدم أمثلة بارزة للمواد التي أمكن اكتشافها ودراستها بهذه الطريقة. وتتميز طرق الامتزاز في هذا المجال بحساسيتها ومحافظتها على المواد الحيوية السريعة العطب دون أن تخربها.

وهناك عدة طرق كروما توغرافيه للفصل أهمها :

أ ـ **الكروماتوغرافية السائلية** : وهي طريقة يتحرك فيها سائل حامل للمواد المراد فصلها بحيث تمر على سطح ماز مناسب. وفي أحد أشكال كروما توغرافية السائل يزحف محلول حاو على منحلين خلال مسامات الورق الماز بفعل الخاصة الشعرية. وفي شكل آخر، يمر السائل خلال عمود مملوء بدقائق صلبة صغيرة جدا مثل النشا أو أوكسيد الألمنيوم (الشكل 2 ـ 21). فالمكوّن الذي يُمتز بشدة أكبر يتحرك بسرعة أصغر خلال الورق أو

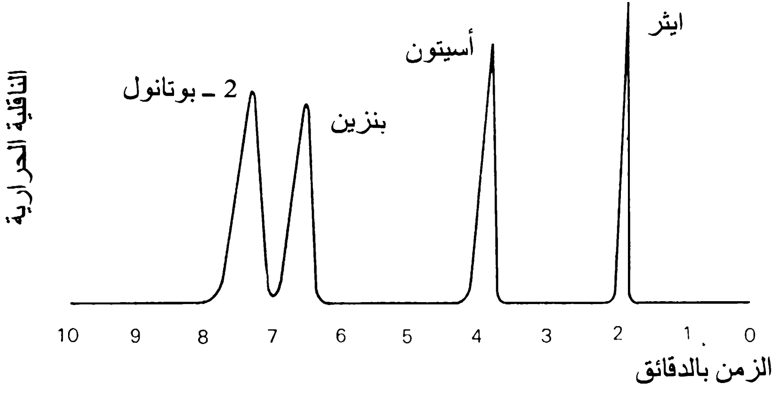


شكـــل (2 ـ 21)
كروماتوغرافية العمود

العمود. وإذا كانت المواد الممتزة ملونة أمكن تحديد مكانها بسهولة. أما إذا كانت المواد الممتزة غير ملونة فإن تعيين مكانها في بعض الأحيان يتم بتعريضها للأشعة فوق البنفسجية مثلا أو بمعالجتها بعوامل مظهرة تتفاعل معها فتعطي مركبات ملونة مختلفة.

ب ـ الكروماتوغرافية الغازية : يستعمل في هذه الطريقة الطور الغازي لحمل المواد وإمرارها على السطوح المازة. ولهذه الطريقة قيمة كبيرة في فصل كميات صغيرة من الغازات أو السوائل وتنقيتها. وتكون الكميات صغيرة لدرجة لا يمكن معها استعمال طرق التقطير العادية. فالخلائط الغازية أو أبخرة السوائل المراد فصلها تمرر عبر عمود ماز عند درجة حرارة أعلى من نقطة تكثف أي سائل من الخليط. ويستعمل بعد ذلك غاز حامل، مثل الهليوم، لدفع وتحريك الأبخرة عبر العمود.

وبما أن الناقلية الحرارية تختلف من غاز لآخر اختلافا كبيرا فإنه يمكن أن يميّز جيدا غاز ما وبسهولة عن الغازات الخارجة من العمود مع الغاز الحامل، وذلك بواسطة كاشف خاص حساس للناقلية الحرارية يوضع في نهاية العمود الكروماتوغرافي. وكذلك فإن بالامكان جمع الغازات المنفصلة كل منها في وعاء خاص إذا كان يُرغَب في ذلك (الشكل 2 ـ 22). لاحظ على الشكل أن الايثر خرج من العمود بعد دقيقتين من إمرار المزيج، بينما خرج الاسيتون بعد أربع دقائق، ثم البنزين، وأخيرا 2 ـ بوتانول. يلزم لاتمام العملية بكاملها ثمان دقائق، وتقيس المساحة تحت كل قمة الكمية النسبية للمادة الخاصة بهذه القمة.

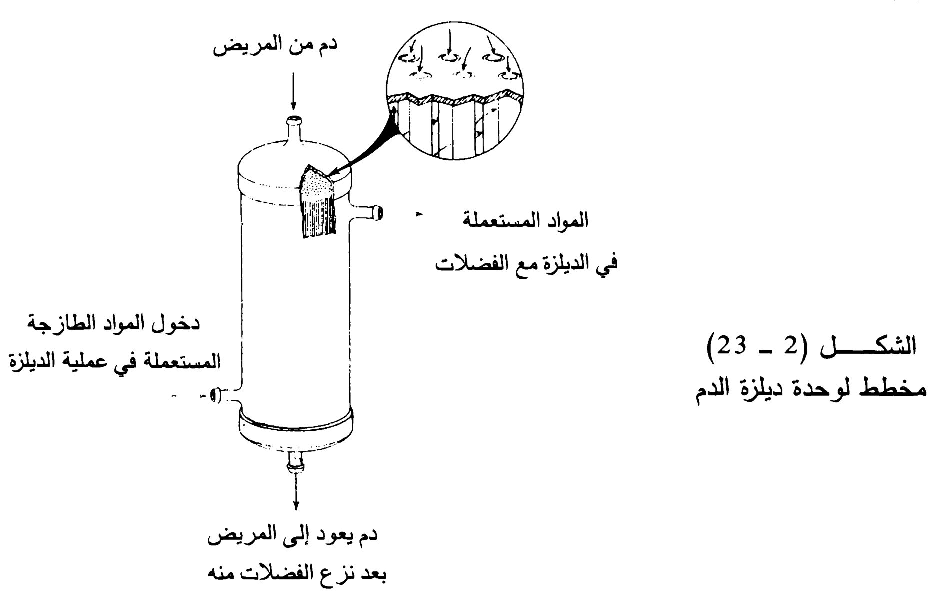


شكـــل (2 ـ 22)
مخطط كروماتوغرافية غازية

وقد جهزت صواريخ الفضاء بوحدات كروماتوغرافية غازية من النوع الآلي بهدف تعيين تركيب أجواء الكواكب الأخرى. وترسل النتائج عادة إلى الأرض عن طريق الراديو. فقد وضع في الصاروخ المرسل إلى المريخ عمودان كروماتوغرافيان أحدهما للبحث عن الغازات غير القطبية ذات نقاط الغليان المنخفضة بدءا من H_2 وحتى Kr، والآخر للبحث عن الأبخرة القطبية ذات درجات الغليان الأعلى مثل H_2O و HCl.

3 ـ **الديلزة** : تدعى عملية فصل الايونات عن الغرويات، بالانتشار خلال مسامات غشاء شبه نفوذ، الديلزة dialysis. وقد وجد عمليا أن قطر كل من ثقوب ذلك الغشاء أصغر من 10 أنغستروم عادة، مما يؤدي إلى مرور جزيئات الماء والايونات الصغيرة. فالأغشية الحيوانية الطبيعية، وورق الرق، والسيلوفان، وبعض البلاستيك الصنعي جميعها مواد مناسبة لصنع الأغشية شبه النفوذة. والدقائق التي تعبر خلال الغشاء لا تفعل ذلك بعملية انتشار عشوائية، وإنما تُمتَزّ على سطح الغشاء وتتحرك من موقع ماز إلى آخر إلى أن تعبر ثقوب الغشاء.

تستعمل عملية الديلزة في تنقية الحلالات الغروية وفي تطبيقات أخرى. ويستفاد من هذه العملية بشكل خاص في معالجة المرضى المصابين بالقصور الكلوي. فالعمل الرئيسي للكلية هو طرح الفضلات الطبيعية مثل البولة والكرياتين من الدم. وقصور الكلية عن القيام بهذا الطرح يؤدي إلى الموت. فوحدات الكلي الاصطناعية تساعد الآلاف من الأشخاص في المحافظة على حياتهم (الشكل 2 ـ 23)، وهي تعمل على أساس أن الفضلات السامة كالبولة تمر عبر الأغشية شبه النفوذة ويتم بذلك التخلص منها، بينما لا تمر مكونات الدم الغروية وتعود إلى جسم المريض. وبعض الأشخاص يعتمد على المعالجة بالديلزة لفترة طويلة قد تمتد لسنوات عديدة والبعض الآخر يعتمد عليها بصورة مؤقتة إلى أن تتاح لهم فرصة زرع كلية جديدة.



الشكل (2 ـ 23)
مخطط لوحدة ديلزة الدم

2 ـ 15 تحضير بعض المحاليل الغروية وثباتها

هنالك طريقتان رئيسيتان لاستحضار التبعثرات الغروية. ففي الطريقة الأولى، وتدعى **التكثيف**، يُحصل على الطور المتبعثر بتفاعل الأيونات أو الجزيئات الموجودة في المحلول تفاعلا كيميائيا بحيث يكون ناتج التفاعل دقائق يقع حجمها في المجال الغروي.

فإذا أضيفت بضع قطرات من محلول مركز من $FeCl_3$ إلى حجم كبير من الماء البارد، فلا يُلحظ تغير يذكر سوى تلون المحلول بلون أصفر فاتح جدا. أما إذا أضيفت الكمية نفسها من المحلول إلى حجم كبير من الماء ولكن عند درجة الغليان فيتشكل تبعثر غروي بلون أحمر غامق. والتفاعلات الحادثة مبينة بشكل مبسط في المعادلتين الآتيتين :

$$FeCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\,HCl$$

$$Fe(OH)_3 \longrightarrow X\,Fe_2O_3 \,.\, y\,H_2O$$

ففي التفاعل الأول ترتبط أيونات الحديد (III) مع OH من الماء لتشكيل هيدروكسيد الحديد (III). ثم ينفصل من عدة جزيئات من $Fe(OH)_3$ الهيدروجين والأوكسجين على شكل H_2O وتتشكل دقائق غروية من أوكسيد الحديد (III) المميه.

وفي طريقة أُخرى لتحضير الغرويات، يطلق عليها طريقة التبعثر، يجزأ الطور المتبعثر بالطحن أو بطرق ميكانيكية أخرى إلى أن تصبح دقائقه صغيرة بما يكفي لكي تبقى معلقة في وسط آخر. وأخيرا هنالك سوائل بيولوجية كثيرة مثلا بلازما الدم توجد بصورة طبيعية بالحالة الغروية.

ثبات الجمل الغروية

يتوقف ثبات الجملة الغروية على نوعها. وعلى أية حال فإن الحركة البراونية تلعب دورا مهما في هذا الثبات مهما كان نوع الجملة. وبالاضافة إلى ذلك فإن المعلقات الغروية الموجودة في وسط ايوني تمتز دقائقها ايونات متماثلة، كما سبق شرحه، الأمر الذي يؤدي إلى ثباتها لفترة غير محددة. وفي الواقع فإن مثل هذه الحالة الغروية يمكن إزالتها بإضافة الكتروليت معين يتفاعل أحد أيوناته مع الأيونات الممتزة من قبل الدقائق الغروية. ففي حالة معلق كلوريد الفضة الذي تميل دقائقه لامتصاص أيونات الكلوريد تزول الحالة الغروية بإضافة نترات الفضة. أما الحليب فيعود ثباته إلى كون دقائقه سلبية الشحنة. وفي الواقع فإن الحليب عندما يتحمَّض (أو عندما تضاف إليه مادة حمضية تعطي أيونات هيدروجين) فإنه يتخثر. وفي أحوال أخرى يعود ثبات الجملة الغروية إلى تشكل **غشاء واق** حول الدقائق يمنعها من التجمع على بعضها والتخثر. وهذا ما يفعله صفار البيض في تثبيت المايونيز. فدقائق الزيت في هذه المادة الغروية يُغلِّفها الصفار بطبقة واقية يمنعها من التجمع على بعضها والانفصال عن الطور المائي. فصفار البيض هنا عامل استحلاب بالتسمية ولكن دوره الفعلي تشكيل طبقة واقعية حول دقائق المادة المتبعثرة، وبما أنه ذات مادة غروية لذلك يطلق عليه اسم **الغروي الواقي** Protective Colloid. ويلعب الجيلاتين هذا الدور ذاته في كل جملة غروية يتواجد فيها.

وقد يعود ثبات الجملة الغروية أحيانا إلى امتزاز جزيئات الوسط المبعثر ذاته. وهذا ما يحصل في الغرويات من نوع الحلالة Sol، أي حالة تبعثر صلب في سائل. فإذا كان هذا

السائل هو الماء، كما هو الأمر في أغلب الأحيان، فإن الحلالة إما أن تكون من النوع «الشغوف للماء» Hydrophilic sol أو من النوع غير المحب للماء (حرفيا : يخاف الماء) Hydrophalic sol. ففي النوع الأول يشكل الماء طبقة ترتبط بقوة مع الدقائق الغروية مؤدية إلى ثبات الجملة. أفضل الأمثلة في هذه الحالة تتمثل في البروتينات ومطبوخ النشا. ورغم أن الدقائق الغروية تكون عادة مشحونة كهربائيا في هذه الحالة إلا أن هذه الشحنة تلعب دورا ثانويا في ثبات الجملة. وفي حالة الحلالات الغروية غير المحبة للماء، مثل معلق الذهب، أو كلوريد الفضة في الماء، فإن امتزاز الشحنات هو الذي يلعب الدور الأساسي في تثبيت الجملة الغروية.

2 ـ 16 مجال الكيمياء الغروية وأهميتها

المادة الحية ذات خواص غروية بصورة رئيسية. فالنسيج العضلي عبارة عن ألياف شبيهة بالغرويات يتبعثر الماء فيها وبلازما الدم، كما ذكر سابقا، غروي مؤلف من جزيئات ضخمة معلقة في سائل معظمه ماء. وفي داخل خلايا النباتات والحيوانات، تنتج المواد الهلامية الموجودة فيها من جزيئات ضخمة ليفية تثبت الماء عليها بشدة مما يجعله قليل الحركة. وفي الواقع فإنه لا يمكن فهم التعقيد الفيزيائي للحياة إذا لم تفهم الحالة الغروية جيدا. أما في المجالات الأخرى فيكفي أن نورد ما قاله عام 1926 العالم وايلدر بانكروفت، أحد رواد هذا العلم :

«قد يبدو من الوهلة الأولى أن كيمياء الغرويات ليست بذات أهمية تذكر سواء من الناحية العملية أو النظرية. لكن هذا الرأي سرعان ما يتبدل عندما يدرك المرء أن معرفة الكيمياء الغروية بالغة الضرورة لكل من يريد أن يفهم عن : الاسمنت، الآجر، المواد الفخارية، البورسلين، الزجاج، الزيوت، الشحوم، الصابون، الشموع، الصموغ، النشا، المواد اللاصقة، الدهان، الورنيش، اللكر، المطاط، السللوئيد والمواد البلاستيكية الأخرى، الجلود، الورق، الأقمشة، أقلام الرصاص، أقلام التلوين، الحبر، الطرق، الاسفلت، الغرافيت، أغلب أنواع المشروبات، الزنك، الفوسفور، الصوديوم، صناعة حمض الكبريت (VI) بطريقة التماس، الزبدة، الجبنة، الكريما، الطبخ، الغسل، الصبغ، الطبع، تعويم الفلزات، تنقية المياه، معالجة مياه المجاري والتخلص من الفضلات، تشكل الضباب، تنقية دخان المصانع الملوث، التصوير، المواد الصيدلانية، الفيزيولوجيا... وبمعنى آخر فالكيمياء الغروية هي كيمياء الحياة بمعظم وجوهها».

ولا يبدو هذا الكلام الآن أقل صحة مما كان عليه قبل أكثر من خمسين عاما. وكمثال على أحد تطبيقات علم الغرويات سنبحث في المعالجة الأولية لمياه المجاري : فهذه المياه تحوي كثيرا من المواد معلقة في حال غروية. بعض هذه المواد من أصل عضوي وبعضها الآخر من أصل غير عضوي. ويمكن أن تترسب معظم المادة الغروية المعلقة باستعمال $Al_2(SO_4)_3$ أو $FeCl_3$. تؤدي إضافة كبريتات الالمنيوم إلى تخثر المعلقات الغروية لأن الأيون الثلاثي

الشحنة Al^{3+} بالغ الفعالية تجاه الغرويات السالبة، وكذلك فإن أيون SO_4^{2-} فعال ضد الغرويات الموجبة. وهكذا تعادل الشحنات الممتزة على الدقائق الغروية سواء كانت سالبة أو موجبة. الأمر الذي يؤدي إلى تخثر هذه الغرويات وترسبها ويمكن أيضا أن يضاف إلى المياه المعالجة قليل من NaOH فيترسب هيدروكسيد الألمنيوم الغروي الجيلاتيني :

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$$

وهذا الراسب الغروي يحمل عادة شحنة موجبة ولذلك فإنه فعال جدا تجاه دقائق الغضار الغروية المشحونة سلبا.

مسائـــل وتمـاريــــن

2 ـ 1 ـ احسب وزن هيدروكسيد الصوديوم اللازم لتحضير نصف لتر من محلول تركيزه 0,1 M.

2 ـ 2 ـ احسب وزن حمض الكبريت (VI) اللازم لتحضير لتر من محلول تركيزه $\frac{1}{5}$ نظامي.

2 ـ 3 ـ احسب وزن حمض الكبريت (VI) اللازم إضافته إلى 500 غ من الماء كي نحصل على محلول مولاليته 0،2.

2 ـ 4 ـ كيف يمكنك تحضير محلول مائي من هيدروكسيد البوتاسيوم كسره المولي 0،1؟

2 ـ 5 ـ احسب مولارية محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يحوي 125 مل منه 2 غ من المادة القلوية.

2 ـ 6 ـ احسب مولارية محلول مائي من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 36 % وزنا علما أن كثافة المحلول تساوي 1،2 غ/مل.

2 ـ 7 ـ كم غراما من هيدروكسيد الصوديوم يلزم لتحضير 3 لتر من محلول لها تركيزه 10 % وزنا علما أن كثافته تساوي 1،109 غ/مل.

2 ـ 8 ـ كم غراما من كبريتات النحاس المتميهة $CuSO_4 . 5H_2O$ يلزم لتحضير كيلو غرام من محلول لها تركيزه 8 % وزنا محسوبا بالنسبة إلى الملح غير المتميه.

2 ـ 9 ـ احسب حجم الماء الواجب إضافته إلى 200 مل من محلول حمض النيتروجين(V) تركيزه 68 % وزنا وكثافته 1،4 غ/مل للحصول على محلول تركيزه 10 % وزنا وكثافته 1،08 غ/مل.

2 ـ 10 ـ كم ميليلترا من حمض الكبريت (VI) المركز الذي كثافته 1،84 غ/مل وتركيزه 95 % وزنا يلزم لتحضير لتر من محلول له تركيزه 0,5N.

2 ـ 11 ـ لدينا محلول 1M من هيدروكسيد الباريوم. كيف نحضِّر منه 400 مل من محلول لها تركيزه 0,1N ؟

2 ـ 12 ـ كم مل من حمض الكبريت (VI) تركيزه 10 % وزنا وكثافته 1،07 غ/مل يلزم لتعديل محلول يحوي 1،6 غ من NaOH ؟

2 ـ 13 ـ يحوي ماء البحر 28 % وزنا من NaCl وتبلغ كثافته 1،03 غ/مل. احسب التركيز المولي الحجمي لـ NaCl في ماء البحر.

2 ـ 14 ـ ضغط بخار السائل A النقي (وزنه الجزيئي 120) هو 70 تور بدرجة حرارة 25° م. ما هو ضغط بخار محلول يحوي 10 غرام $C_6H_4Cl_2$ في 30 غ من A؟

2 ـ 15 ـ احسب درجة تجمد محلول يحوي 2،0 غ من $C_6H_4Br_2$، في 25 غ بنزين علما بأن ثابت التجمد المولالي K_f للبنزين يساوي 5،12، وأن نقطة تجمد البنزين 5،48° م.

2 ـ 16 ـ ان درجة غليان محلول يحوي 1 غ من المركب B في 10 غ بنزين تساوي 2،82° م. احسب الوزن الجزيئي لـ B.

2 ـ 17 ـ يحوي محلول 8 غ نفثالين $C_{10}H_8$ في 100 غ من ثنائي ايثيل ايثر ويغلي بالدرجة 36،33° م، بينما يغلي الايثر النقي بالدرجة 35° م. ما هو ثابت الغليان المولالي للايثر ؟

2 ـ 18 ـ يتألف محلول مائي لكلوريد الزنك $ZnCl_2$ من 125 غ من الماء و 0،85 غ من هذا الملح. فإذا علمت أن درجة تجمد المحلول (−0،23° م) وأن ثابت التجمد المولالي للماء يساوي 1،86 فاحسب عامل فانت هوف.

2 ـ 19 ـ يحوي محلول مائي 2 غ من بروتين الهيموغلوبين الحيواني في اللتر. وقد تبين أن الضغط الأوسموزي لهذا المحلول يبلغ 2،21 تور في الدرجة 27° م. أوجد الوزن الجزيئي لهذا البروتين ثم قدر انخفاض نقطة التجمد له. أي الطريقتين أفضل، في رأيك، لتقدير الوزن الجزيئي للبروتينات، طريقة الضغط الأوسموزي أم طريقة انخفاض نقطة التجمد ؟

2 ـ 20 ـ يقال بأن مزيجا من الكحول والماء ذو قوة 100 (100 Proof) عندما يمزج الكحول والماء بنسبة 50 % حجما (500 مل من الكحول الصافي وما يكفي من الماء بحيث يصبح الحجم النهائي لترا واحدا). إذا كانت كثافة الكحول المطلق في درجة الحرارة العادية 0،7939 غ/مل وكثافة الكحول ذي القوة 100 تساوي 0،9335 غ/مل. فما هي النسبة المئوية الوزنية لهذا المزيج الكحولي ؟

2 ـ 21 ـ تبلغ كثافة محلول مائي من غاز الأمونيا 0،91 غ/مل ويحوي 25 % وزنا من الأمونيا. ما هو حجم غاز الأمونيا اللازم، في الشروط النظامية، لتحضير لتر واحد من المحلول السابق ؟

2 ـ 22 ـ مزج 100 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 0,1N مع 500 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك الذي تركزه 0,05N. بافتراض أنه لا يحصل تغير في االحجم نتيجة المزج ما هي نظامية المحلول الناتج بالنسبة لحمض الهيدروكلوريك ؟

2 ـ 23 ـ يبلغ ضغط بخار CCl_4 النقي في درجة الحرارة العادية 115 تور. احسب ضغط بخار محلول من هذه المادة يحوي 5 غ من اليود في 100 مل من CCl_4 الذي كثافته 1،595 غ/مل.

2 ـ 24 ـ يحوي محلول 0،1 غ من HF في 50 غ ماء. وقد وجد أن نقطة تجمد هذا المحلول هي 0،198° م. ما هي النسبة المئوية المتفككة من هذا الحمض في الماء ؟

2 ـ 25 ـ يحوي محلول مائي 2،5 غ من $CuSO_4 . 5H_2O$ في 200 مل منه. ما هي مولارية هذا المحلول ؟ إذا أخذ 10 مل من هذا المحلول ومددت بالماء حتى أصبح الحجم النهائي لترا واحدا فما هو تركيز الايون Cu^{2+} في المحلول الأخير بوحدة PPm ؟

الفصل الثالث

الحموض والقواعد

1.3 ـ مقدمـة

صنف الكيميائيون الأوائل المواد تبعا لصفاتها الفيزيائية والكيميائية لأنه لم تكن لديهم فكرة واضحة عن بنية المادة. مثال ذلك التعاريف الأولية للحموض والقواعد. فقد عرف الكيماويون الأوائل أن للخل ولعصير الليمون طعما حامضيا، كما وجدوا أيضا أن هذه المواد تغير لون بعض الاصبغة الطبيعية. فعصير الليمون يغير اللون المعهود للشاي الى الأصفر، وكذلك يفعل الخل. وفي الواقع فان المادة الملونة الموجودة في الشاي **مشعر (دليل)** نموذجي * ،

وكذلك فإنه عندما يضاف الخل الى معدن كالمغنيزيوم ينطلق الهيدروجين.

$$2HC_2H_3O_2 + Mg \longrightarrow Mg(C_2H_3O_2)_2 + H_2$$

وهكذا فان الكيميائيين الأوائل اطلقوا اسم حموض على المواد التي تتميز بتلك الصفات : طعم حامضي، تقلب لون عباد الشمس الى الأحمر وتتفاعل مع بعض المعادن مطلقة الهيدروجين. وفي الواقع فان الخل يحوي حمض الأستيك $HC_2H_3O_2$ ، وعصير الليمون يحوي حمض الستريك $H_3C_6H_5O_7$.

وهناك مواد أخرى، مثل محلول الصابون وُجد أنها ذات طعم مر وملمس زلق، كما أنها تقلب عباد الشمس الى اللون الأزرق، وقد سميت **قواعد Bases**. ومنذ زمن طويل كان معروفا أيضا أن الحموض تتفاعل مع القواعد معطية ملحا وماءًا :

$$HC_2H_3O_2 + NaOH \longrightarrow Na\,C_2H_3O_2 + H_2O$$

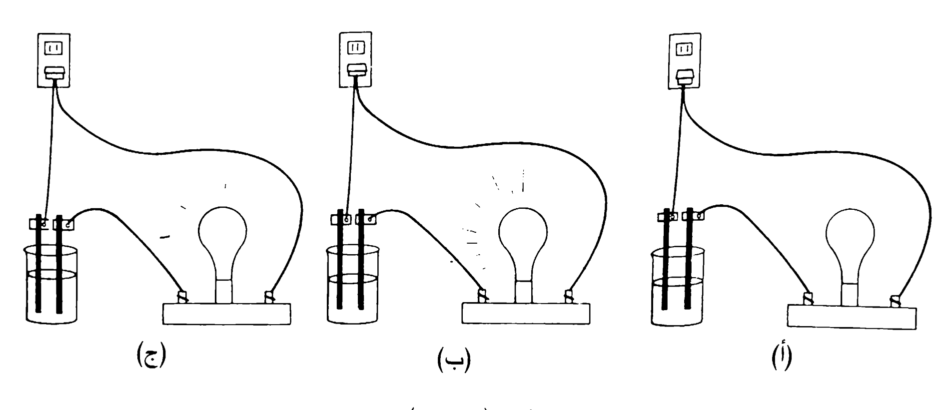
---

* يتمتع بهذه الصفة عصير بعض انواع الفواكه المعروفة مثل عصير الكرز وعصير العنب الأحمر المسود، وكذلك عصير التوت البري. ويمكن تجربة تأثير الخل ومحلول الصابون على هذه الأنواع وملاحظة تغير اللون.

وفي أواخر القرن التاسع عشر بدأ الكيماويون بالتساؤل عن الصفات البنيوية التي تقف وراء هذه الصفات وتوصلوا الى أن كل الحموض تحوي **ذرة هيدروجين واحدة**، على الاقل في كل جزيء. وكان أرينيوس S. Arrhenius أول من اقترح، عام 1887 بأن الصفات الحمضية تعود الى ذرة الهيدروجين التي يحويها الحمض.

2.3 ـ الالكتروليتات واللاالكتروليتات Electrolytes and Non electrolytes

خطا أرينيوس بالكيمياء بقوة الى الأمام بأبحاثه التي قام بها حول الناقلية الكهربائية لمحاليل الحموض والقواعد والأملاح. ويبين الشكل المرفق (3 ـ 1) جهازًا مبسطا كالذي استعمله أرينيوس في دراسته لتأين المواد المختلفة في الماء. فعندما تغمس المساري في محلول HCl في البنزين لا يضيء المصباح الكهربائي، أي أن المحلول ليس ناقلا للكهرباء وبالتالي فهو **لا الكتروليت** **Nonelectrolyte**. اما عندما تُجرى التجربة على محلول HCl في الماء فإن المصباح الكهربائي يتوهج بقوة مما يدل على أن المحلول ناقل للكهرباء، وبالتالي يدعى هذا المحلول **الكتروليتًا قويًا** **Strong Electrolyte** أما في حالة محلول حمض الأستيك (الخل) فان المصباح يعطي نورا خافتا ولذلك يدعى هذا المحلول **الكتروليتًا ضعيفًا**.



شكل (3 ـ 1)

اختبار ناقلية المحاليل الحمضية

لا يضيء المصباح في (أ) لأن محلول HCl في البنزين لا الكتروليت.
يضيء المصباح في (ب) لأن محلول HCl في الماء الكتروليت.
يظهر نور خافت في (ج) لأن محلول حمض الأستيك في الماء الكتروليت ضعيف.

وقد فسر أرينيوس هذه التجارب بأن HCl، تلك المادة التساهمية المعروفة، يبقى على حاله عندما يُحل في البنزين. ولذلك فإن هذا المحلول **لاالكتروليت** لأنه لا توجد في المحلول ايونات تنقل التيار الكهربائي. أما محلول HCl في الماء فقد فسر ارينيوس ناقليته الكهربائية بأنها تعود الى تفكك HCl لاعطاء ايونات H^+ و Cl^- التي هي ناقلة التيار الكهربائي في المحلول. ذلك أنه عندما وضع أرينيوس في الجهاز ماءً فقط وجد أن المصباح لا يضيء، أي

أن شدة التيار في الدارة معدومة مما يدل على أن الماء لوحده لا ينقل التيار الكهربائي بدرجة ملحوظة. كذلك وجد أرينيوس أن محلول NaCl في الماء ناقل للتيار الكهربائي، أما محلول السكر في الماء فغير ناقل.

لقد استطاع أرينيوس بمثل هذه التجارب أن يصنف المواد الى الكتروليتات ولاالكتروليتات. ونورد في الجدول (3 ـ 1) بعض الامثلة.

فالناقلية الكهربائية للمحاليل مرتبطة بتشكل ايونات موجبة وايونات سالبة فيها، وبالتالي لا تتكون ايونات في محاليل السكروز أو الأسيتون في الماء أو أنها تتكون بنسبة صغيرة تجعل الناقلية الكهربائية معدومة تقريبا.

الكتروليتات		لا الكتروليتات	
HCl	حمض الهيدروكلوريك	$C_{12}H_{22}O_{11}$	سكروز
H_2SO_4	حمض الكبريت	C_2H_5OH	ايثانول (كحول ايثيلي)
$HC_2H_3O_2$	حمض الأستيك	N_2	نيتروجين
$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم	O_2	أوكسجين
$Ca(OH)_2$	هيدروكسيد الكالسيوم	CH_4	ميتان
$NaCl$	كلوريد الصوديوم	CO	أحادي أوكسيد الكربون
Na_2SO_4	كبريتات الصوديوم	CH_3COCH_3	أسيتون

الجدول (3 ـ 1) تصنيف المواد المنحلة في الماء

وقد كان يعتقد في الماضي أن الايونات تتشكل في محاليل المواد الالكتروليتية نتيجة لمرور التيار الكهربائي، أي أن هذه الايونات لا توجد في حالة عدم وجود تيار كهربائي. الا أن التجارب بينت أن الايونات تتشكل عند انحلال المادة في المحل (في الماء مثلا) دون وجود التيار الكهربائي. وقد دفع ذلك ارينيوس عام 1887 الى وضع نظريته التي تعرف بنظرية التفكك الالكتروليتي.

3.3 ـ نظرية التفكك الالكتروليتي (نظرية التأين)

تنص هذه النظرية على أن الالكتروليت يتفكك كليا أو جزئيا عند انحلاله الى ايونات موجبة وايونات سالبة، بحيث يكون مجموع الشحنات الموجبة مساويا مجموع الشحنات السالبة. وهذه الايونات تتحرك بصورة عشوائية في المحلول في حالة عدم وجود حقل كهربائي. الا أنه بتطبيق كمون كهربائي بين مسريين مغموسين في المحلول يتولد بينهما حقل

كهربائي ينظم حركة الايونات. اذ تتجه الايونات الموجبة باتجاه الحقل الكهربائي أي نحو الكاثود حيث تتعدل شحنتها باكتسابها الالكترونات اللازمة متحولة الى ذرات أو تجمع ذري معتدل، في حين تتجه الايونات السالبة بصورة معاكسة نحو الأنود حيث تتخلى عن الكتروناتها الاضافية متحولة الى ذرات أو تجمع ذري معتدل كهربائيا. فبالانحلال في الماء يتأين كلوريد الصوديوم الى الايونات Na^+ و Cl^- كما تتأين كبريتات الصوديوم الى $2Na^+$ و SO_4^{2-}، وكلوريد الأمونيوم الى الايونات Cl^- و NH_4^+ ويتأين فروسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$ الى $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $4K^+$.

فالايونات موجودة في محاليل المواد الالكتروليتية دوما ولا يتعلق تشكلها بالتيار الكهربائي. وهذا ما تظهره التجربة الآتية : يملأ أنبوب زجاجي بمحلول ليوديد البوتاسيوم KI ويسد سدًا محكما بعد أن تلحم في طرفيه صفيحتان معدنيتان. يثبت هذا الانبوب وفق أحد أنصاف أقطار قرص يمكن تدويره بسرعة كبيرة حول محور عمودي على مستوي القرص. فعند دوران القرص تصبح الصفيحة الخارجية مشحونة بكهربائية سالبة، في حين تصبح الصفيحة الداخلية (القريبة من المركز) مشحونة بكهربائية موجبة. ويعلل ذلك بأن يوديد البوتاسيوم قد تفكك في الماء الى ايونات I^- وايونات K^+، وبما أن ايونات اليوديد أثقل من ايونات البوتاسيوم فان ايونات اليوديد تنطلق تحت تأثير القوة النابذة نحو الطرف الخارجي للانبوب بنسبة أكبر من ايونات البوتاسيوم فيصبح تركيز ايونات اليوديد في المحلول الملامس للصفيحة الخارجية أكبر من تركيز إيونات البوتاسيوم، فتشحن هذه الصفيحة بشحنة كهربائية سالبة. أما المحلول الملامس للصفيحة الداخلية الأقرب الى المركز فيصبح فقيرا بايونات اليوديد وبالتالي يصبح تركيز ايونات البوتاسيوم أكبر من تركيز ايونات اليوديد فتشحن الصفيحة الداخلية بشحنة كهربائية موجبة. ويحصل العكس اذا استعمل فلوريد السيزيوم بدلًا من يوديد البوتاسيوم في هذه التجربة اذ يكون الايون السالب هذه المرة أخف من الايون الموجب.

4.3 ـ كيفية حدوث التأين ـ تأثير المحل

يحدث الانحلال، كما ذكر سابقا (راجع الفقرة 2 ـ 5) بفعل التأثير المتبادل بين المادة المنحلة والمحل. ففي التفكك الالكتروليتي (التأين) تؤثر جزيئات المحل على ايونات بلورة المادة الالكتروليتية (اذا كانت المادة الالكتروليتية ايونية) بحيث يؤدي هذا التأثير الى انفصال الايونات الموجبة والسالبة عن البنيان البلوري. فعند وضع بلورات من كلوريد الصوديوم مثلا في الماء فان جزيئات الماء القطبية تجذب بأقطابها الموجبة ايونات الكلوريد، في حين تجذب اليها ايونات الصوديوم بأقطابها السالبة مما يؤدي الى اضعاف الرابطة بين ايونات الكلوريد وايونات الصوديوم في البلورات الصلبة الى درجة تؤدي الى فصمها. وبهذا الشكل تنفصل ايونات الكلوريد والصوديوم بالتدريج من الكتلة البلورية محاطة بجزيئات الماء، الأمر الذي يؤدي الى انحلال بلورات كلوريد الصوديوم.

وينتج من ذلك أن الايونات توجد في المحاليل مرتبطة بعدد من جزيئات المحل (الماء). فيقال أنها **ايونات مميهة Hydrated ions** اذا كان المحل هو الماء أو مستحلله Solvated اذا كان المحل سائلا آخر.

كذلك تتأين المواد ذات الجزيئات القطبية في المحلات القطبية بالطريقة ذاتها. اذ يؤدي التجاذب بين أقطاب جزيئات الماء الموجبة والسالبة من جهة وبين الأقطاب السالبة والموجبة لجزيئات المادة المنحلة من جهة أخرى الى انفصام الرابطة التساهمية القطبية وتشكل الأيونات في المحلول. فجزيئات HCl، مثلا، متعادلة كهربائيا وهي لا تنقل التيار الكهربائي في الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية لأنها لا تحوي أيونات. ولكن عندما يوضع HCl في الماء، فإن المحلولِ الناتج ينقل التيار الكهربائي مما يدل على تكون دقائق مشحونة. ويفسّر ذلك بأن جزيئات HCl المعتدلة كهربائيا تفاعلت مع المحل (الماء) وتكونت ايونات كما في المعادلة التالية :

$$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\underset{H}{} + H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} \longrightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

فالجزيء HCl أعطى بروتونا الى H_2O ليتكون H_3O^+ و Cl^-. أي تشكلت ايونات موجبة وسالبة على الرغم من أن HCl النقي لا يحوي أية ايونات. ويسمى الايون الموجب H_3O^+ الهيدرونيوم أو ايون الأوكسونيوم، والايون السالب ايون الكلوريد. وجميع الايونات في المحلول متميهة كما هي الحال في كلوريد الصوديوم.

ويمكن القول بأن ما حدث تفاعل كيميائي واقعي تصفه المعادلة السابقة حيث يعتبر H_3O^+ بروتونا مميها. وعادة يُهمل ماء الاماهة في المعادلات الكيميائية، لذلك تكتب المعادلة السابقة بالشكل البسيط الآتي :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

على أن لا يغيب عن البال أن جميع الايونات (أو الجزيئات) في الماء تكون مميهة، الأمر الذي قد يؤثر على خواصها. فايون الهيدروجين H^+ ما هو الا بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) وحجمه عمليًا صفر، أما H_3O^+ فله حجم يمكن مقارنته مع حجم باقي الايونات وهو اكبر بـ 10^{15} مرة تقريبا بالمقارنة مع حجم H^+.

يتضح مما سبق أنه بازدياد قطبية المحل تزداد درجة التأين، وبالتالي انحلال المواد الالكتروليتية فيه، وبالعكس. وهذا ما يعلل شدة انحلال الأملاح غير العضوية في الماء وضعف انحلالها في المحلات اللا قطبية كالبنزين ورباعي كلوريد الكربون. فجزيء الماء ذو قطبية كبيرة اذ أن العزم القطبي الكهربائي له كبير وبالتالي فإن ثابت عزله الكهربائي كبير ويساوي 81. وهذا يعني أن القوة التي تتجاذب بها الايونات في الخلاء تضعف بمقدار 81 مرة اذا ما وجد بينها الماء، أي أن الماء يتمتع بقدرة كبيرة على تأيين الأملاح والمواد القطبية. وهناك محلات قطبية أخرى كالكحولات أقل قطبية من الماء فتكون أقل قدرة على تأيين الأملاح والمواد القطبية. فمحاليل كلوريد الهيدورجين في الكحولات تكون ذات ناقلية كهربائية أقل بكثير من

محاليله المائية. أما المحلات اللاقطبية فهي محلات غير مؤيِّنة وبالتالي لا تحل المواد الالكتروليتية كالأملاح بشكل جيد.

5.3 ـ الالكتروليتات القوية والضعيفة ـ درجة التأين وثابت التأين

لقد وجد أن محاليل المواد المختلفة مأخوذة بتراكيز واحدة تختلف في ناقليتها الكهربائية، مما يدل على أن تركيز الايونات فيها غير متساو، أي أن جزيئات المواد المنحلة لا تتأين بالنسبة ذاتها. فهناك المواد التي يتأين معظم جزيئاتها أو جميعها فتعرف بالالكتروليتات القوية، وتكون محاليلها ناقلة جيدة للكهرباء. وهناك المواد التي لا يتأين من جزيئاتها سوى قسم صغير جدا فتعرف بالالكتروليتات الضعيفة وتكون محاليلها رديئة النقل للكهرباء. وبين هذين النوعين من الالكتروليتات هناك الالكتروليتات ذات القوة المتوسطة.

ان التفكك الالكتروليتي (التأين) في الماء أو المحلات الأخرى تفاعل عكوس تنطبق عليه مفاهيم وقوانين التوازن الكيميائي. فاذا كان جزيء المادة المنحلة جزيئًا ثنائيًا AB حيث A القطب الموجب في الجزيء القطبي أو الأيون الموجب في المادة الايونية و B القطب السالب أو الايون السالب، فان التأين في المحل يحصل حسب التفاعل العكوس :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

وهذا يعني أن التوازن التأيني يحدث عندما يصبح عدد ما يتأين من جزيئات المادة في وحدة الزمن مساويا عدد ما يتكون في وحدة الزمن بنتيجة التفاعل العكسي بارتباط الايونات A^+ و B^- لتكوين الجزىء $A - B$ من جديد. ويتعين التأين كميًا بقيمة ثابت التوازن الكيميائي K الذي يسمى في هذه الحالة بثابت التأين ويعطي بالعبارة :

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

حيث [AB] تركيز الشكل الجزيئي للالكتروليت في المحلول المتوازن و $[A^+]$ تركيز الايونات A^+ في المحلول، أي عدد الايونات الغرامية من A^+ في لتر من المحلول، و $[B^-]$ تركيز الايونات B^- أي عدد ايوناتها الغرامية في لتر من المحلول.

وبصورة عامة، اذا كان جزيء الالكتروليت يتألف من ارتباط m أيون من A^+ و n أيون من B^- (أي أن صيغته $A_m B_n$) فإن التأين يحصل وفق التفاعل :

$$A_m B_n \rightleftharpoons m A^+ + nB^-$$

وتصبح عبارة ثابت التأين كما يلي :

$$K = \frac{[A^+]^m [B^-]^n}{[A_m B_n]}$$

وبدلا من استعمال مفهوم ثابت التأين يستخدم مفهوم آخر لتعيين التأين كميا هو **درجة التأين وهذا الثابت الجديد يساوي نسبة عدد الجزيئات التي تتأين من المادة المنحلة الى العدد الكلي للجزيئات المنحلة التي تبعثرت في المحل**. فاذا كان عدد الجزيئات (أو الجزيئات الغرامية) التي تبعثرت في المحل مساويا N_o، وعدد الجزيئات (أو الجزيئات الغرامية) التي تأينت مساويا N فان :

$$\alpha = \frac{N}{N_o}$$

واذا كان حجم المحلول يساوي لترا واحدا فان :

$$\alpha = \frac{C}{C_o}$$

حيث ترمز C الى التركيز المولي الحجمي (المولارية).

من الممكن الآن التمييز بين الالكتروليتات القوية والضعيفة. ولتحقيق ذلك تؤخذ مختلف المواد المنحلة بتراكيز واحدة (0,1 مول/لتر مثلا). يمكن القول ان الالكتروليت قوي اذا كانت درجة تأينه أكبر من 0,30 أي عندما يتأين أكثر من 30 % من جزيئاته المنحلة في المحلول. ويعتبر الالكتروليت ضعيفا اذا كانت درجة تأينه أصغر من 0,03 (أي 3 %). واذا كانت درجة التأين بين هاتين القيمتين فالالكتروليت متوسط القوة. ويعطي الجدول (3 ـ 2) أمثلة عن الالكتروليتات المختلفة.

الالكتروليتات القوية		الالكتروليتات المتوسطة		الالكتروليتات الضعيفة	
HCl	حمض الهيدروكلوريك	$Mg(OH)_2$	هيدروكسيد المغنزيوم	$HC_2H_3O_2$	حمض الأستيك
$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم	$Ca(OH)_2$	هيدروكسيد الكالسيوم	$TlOH$	هيدروكسيد الثاليوم
$NaCl$	كلوريد الصوديوم	H_3PO_4	حمض الفوسفور (V)	$HgCl_2$	كلوريد الزئبق
KCN	سيانيد البوتاسيوم			HCN	سيانيد الهيدروجين
$BaSO_4$	كبريتات الباريوم			$CdSO_4$	كبريتات الكادميوم

الجدول (3 ـ 2)

ومن الواضح أنه كلما ازدادت قيمة ثابت التأين K تزداد قوة الالكتروليت، الا أن هذا **الثابت يفقد معناه عند مقارنة قوة الالكتروليتات القوية اذ يأخذ قيما لا متناهية في الكبر لأن تفاعل التأين تفاعل تام من الناحية العملية، أي أنه باتجاه واحد من اليسار الى اليمين :** $(C_{AB} \simeq 0)$.

ويعتقد وفق النظريات الحديثة أن الالكتروليتات القوية تتأين تأينا كاملا ($\alpha = 1$) الا أن ما يدعى عادة درجة التأين الظاهرية التي تعين تجريبيا، تكون عادة أصغر من الواحد وذلك بسبب القوى الكهربائية التي تؤدي الى تجاذب ضئيل بين الايونات المتعاكسة في الشحنة، الأمر الذي يؤدي الى ضعف فعالية الأيونات في المحلول (راجع الفقرة 2 ـ 8).

6.3 ـ العلاقة بين درجة التأين وثابت التأين والتركيز

تتعلق درجة التأين بالتركيز. فكلما ازداد تركيز الالكتروليت في المحلول نقصت درجة تأينه، أي نقصت نسبة ما يتأين من جزيئاته المنحلة. فدرجة تأين حمض الهيدرو كلوريك في المحاليل شديدة التمديد تساوي الواحد. ولكنها 0,92 (أو 92 %) في محلول منه تركيزه 0,1N أما ثابت التأين K فهو ثابت توازن تفاعل التأين، أي أنه لا يتعلق الا بدرجة الحرارة، كما رأينا في بحث التوازن الكيميائي، وبالتالي فهو لا يتعلق بالتركيز (حتى حد معين).

لايجاد العلاقة بين التركيز ودرجة التأين نأخذ أبسط الحالات، وهي حالة الكتروليت ثنائي AB يتأين وفق المعادلة :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

فتكون عبارة ثابت التأين :

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

ليكن C تركيز ما انحل من المادة القابلة للتأين (أي التركيز الأصلي لجزيئات المادة المنحلة في المحلول) ولتكن α درجة التأين. عندئذ فان عدد المولات التي تتأين في لتر واحد من المحلول يساوي αC . وبما أن تأين مول من المادة يؤدي الى مول من الأيونات A^+ ومول من الايونات السالبة B^- فان تأين αC مول من الالكتروليت يؤدي الى αC مول من A^+ و αC مول من B^- أي :

$$[A^+] = [B^-] = \alpha C$$

أما عدد مولات الالكتروليت التي لم تتأين في لتر واحد من المحلول، فيساوي $C - \alpha C$، أي :

$$[AB] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$$

وبالتعويض في عبارة ثابت التأين :

$$K = \frac{\alpha C \times \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

واذا كان الالكتروليت ضعيفا (α ذات قيمة أصغر بكثير من الواحد)، فيمكن عندئذ، اهمال قيمة α مقارنة مع 1 في مقام الكسر، ومنه :

$$K = \alpha^2 C$$

تسمح هذه العلاقة بحساب α من معرفة K والتركيز، أو بحساب K من معرفة α والتركيز.

وبصورة عامة، اذا كان لدينا الالكتروليت A_mB_n، فان تفاعل التأين يصبح :

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA^+ + nB^-$$

وتصبح عبارة ثابت التأين :

$$K = \frac{[A^+]^m[B^-]^n}{[A_m B_n]}$$

ليكن C عدد مولات الالكتروليت المنحلة في لتر من المحلول، و α درجة تأينه. فبما أن تأين مول من الالكتروليت يؤدي الى m مول من الأيونات A^+ و n مول من B^- فان تأين αC مول من الالكتروليت يؤدي الى $m\alpha C$ مول من A^+ و $n\alpha C$ مول من B^- أي :

$$[A^+] = m\alpha C \qquad , \qquad [B^-] = n\alpha C$$

ويكون تركيز المركب المنحل غير المتأين :

$$[A_m B_n] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$$

ومنه :

$$K = \frac{(m\alpha C)^m (n\alpha C)^n}{C(1 - \alpha)}$$

تمرين (3 ـ 1) : يبلغ ثابت تأين حمض الأستيك (وهو الكتروليت ثنائي) في محلول له تركيزه الأولي 0,1 مول/لتر مقدار $1,8 \times 10^{-5}$ في درجة معينة من الحرارة. احسب درجة تأين حمض الأسيتيك باعتباره الكتروليتا ضعيفا. واحسب كذلك تركيز ايونات الهيدروجين وايونات الأسيتات.

الحل : حمض الأستيك الكتروليت ضعيف كما تدل على ذلك قيمة K الصغيرة، لذلك يمكن استخدام العلاقة :

$$K = \alpha^2 C$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \times 10^{-5}}{10^{-1}}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-2}} \simeq 1,34 \times 10^{-2}$$

ويكون تركيز كل من أيونات الهيدروجين أو ايونات الأسيتات مساويا :

$[H^+] = [CH_3CO_2^-] = C\alpha = 1,34 \times 10^{-2} \times 10^{-1} = 1,34 \times 10^{-3}$ مول/لتر

تمرين (3 ـ 2) : في 200 مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم* يوجد 1,4 غ من هيدروكسيد الأمونيوم النقي. فاذا علم أن درجة تأين هيدروكسيد الأمونيوم في درجة معينة من الحرارة تساوي 10^{-2}، فالمطلوب حساب ثابت التأين وعدد ايونات الأمونيوم وايونات OH^- في المحلول المعطى.

الحل : يتأين هيدروكسيد الأمونيوم وفق التفاعل العكوس :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

لحساب قيمة K يجب حساب قيم التراكيز الثلاثة الواردة في عبارتها. لذا يجب حساب التركيز الأولي لهيدروكسيد الأمونيوم ومن ثم حساب تراكيز NH_4^+ و OH^- وكذلك تركيز NH_4OH الذي لم يتأين، كل ذلك بالاستعانة بـ α :

ففي لتر واحد من المحلول تبلغ كمية هيدروكسيد الأمونيوم :

$$\frac{1000 \times 1,4}{200} = 7 \text{ غ/لتر}$$

ولحساب التركيز الأولي لهيدروكسيد الأمونيوم (أي قبل التأين) :

$$\frac{7 \text{ غ}}{\text{الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الأمونيوم}} = \frac{7}{35} = 0,2 \text{ مول/لتر}$$

ويكون :

$[NH_4^+] = [OH^-] = \alpha \times C = 0,2 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-3}$ مول من الايونات/لتر

$[NH_4OH] = (1 - \alpha)C = 0,2 - 2 \times 10^{-3} \simeq 0,2$ مول/لتر **

ومنه :

$$K = \frac{(2 \times 10^{-3})^2}{0,2} = 2 \times 10^{-5}$$

---

* جرت العادة على الافتراض بأنه عندما ينحل NH_3 في الماء يتكون NH_4OH. ومن المتفق عليه الآن أن هذا الأمر غير صحيح لأن الرابطة الهيدروجينية بين NH_3 و H_2O ليست قوية إلى حد افتراض تكون هذا المركب. وعلى أية حال فإن البعض لايزال يستعمل الصيغة NH_4OH لأنه اعتاد عليها، أو لأنها تسهّل الحساب كما يعتقد هذا البعض !

** كتبت $C(1 - \alpha)$ بالطريقة العربية فأصبحت $(1 - \alpha)C$.

أما عدد ايونات الأمونيوم في المحلول فيحسب بضرب عدد المولات بعدد افوغادرو فيكون عدد ايونات الأمونيوم أو OH^- في لتر من المحلول مساويا : $2 \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23}$

وبالتالي يكون عدد الايونات في المحلول المعطى الذي حجمه 200 مل :

$$\frac{2 \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23} \times 200}{1000} \simeq 2,4 \times 10^{20}$$

تمرين (3 ـ 3) : محلول مائي لحمض الأستيك حجمه 125 مل ويحوي 3 غ من الحمض النقي. إذا علمت أن ثابت تأين الحمض في هذا المحلول يساوي $1,6 \times 10^{-5}$ فاحسب تركيز ايونات الهيدروجين فيه.

الحل : نعين أولا تركيز الحمض أي عدد مولاته في لتر من المحلول باعتبار وزنه الجزيئي يساوي 60 فنجد :

تركيز حمض الأستيك قبل التأين = $\frac{3 \times 1000}{125 \times 60} = 0,4$ مول/لتر

ومن معادلة تأين حمض الأستيك :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

نكتب عبارة ثابت التأين :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]}$$

ان تركيز ايونات الهيدروجين يساوي تركيز ايونات الأسيتات. لنفترض أن هذا التركيز يساوي x فيكون تركيز حمض الأستيك غير المتأين :

$$[CH_3COOH] = 0,4 - x$$

وبتعويض قيمة K نجد أن :

$$\frac{x^2}{0,4 - x} = 1,6 \times 10^{-5}$$

لايجاد قيمة x يجب حل معادلة من الدرجة الثانية. غير أنه يمكن تبسيط الحسابات لأن حمض الأستيك ضعيف ودرجة تأينه α صغيرة :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \simeq 6 \times 10^{-3}$$

وبالتالي يمكن اهمال تركيز ما تأين منه x أمام القيمة 0,4 في مقام الكسر، فتصبح المعادلة :

$$\frac{x^2}{0,4} = 1,6 \times 10^{-5}$$

ومنه :

$$x \simeq 2,5 \times 10^{-3}$$

أي أن تركيز ايونات الهيدروجين أو الاسيتات يساوي $2,5 \times 10^{-3}$ مول من الأيونات/لتر.

7.3 ـ ثابت تأين الماء ـ مفهوم pH

يتأين الماء وفق التفاعل التوازني :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

وهو يعتبر من الالكتروليتات الضعيفة اذ يبلغ ثابت تأينه في درجة 25 م° : أي $K = 1,8 \times 10^{-16}$:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16}$$

حيث $[H^+]$ يساوي $[OH^-]$ ويساوي كل منهما عدد مولات أيونات H^+ أو OH^- في لتر من الماء النقي.

وبسبب ضعف تأين الماء يمكن اهمال عدد ما تأين من مولات الماء بالنسبة الى عدد المولات غير المتأينة، أي يمكن اعتبار التركيز $[H_2O]$ مساويا عدد المولات من الماء في لتر منه (أي في 1000 غ) أي أن :

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ مول/لتر}$$

ومن عبارة ثابت التأين نجد أن :

$$[H^+][OH^-] = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,55 = 10^{-14}$$

يسمى هذا الحاصل **الجداء الايوني للماء**. وبما أن $[H^+] = [OH^-]$، فإن :

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ مول من الايونات/لتر

ففي لتر من الماء النقي يبلغ عدد مولات الايونات من H^+ أو OH^- مقدار 10^{-7} وتبلغ درجة تاين الماء.

$\frac{10^{-7}}{55,55}$ وهي قيمة صغيرة جدا.

وللتعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين في الماء يلجأ عادة الى مفهوم آخر هو مفهوم PH الذي يعرف بأنه اللوغاريتم العشري لمقلوب تركيز ايونات الهيدروجين، أي :

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

وعلى ذلك فإن pH للماء النقي يساوي :

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

وسنرى في فقرات قادمة كيف تتغير قيمة pH في الماء بوجود حمض أو قاعدة، أو بمعايرة حمض بقاعدة أو قاعدة بحمض أو نتيجة تحلل الأملاح بالماء.

الحمـــوض والقـــواعد

لقد اقتُرح أول الأمر، كما ذكر في المقدمة، أن تصنيف مادة ما كحمض إذا كان طعمها حمضيًا (اخذت كلمة حمض acid من كلمة acidus اللاتينية التي تعني حمضي). أما القلويات alkalis (المشتقة من كلمة القلي العربية وهي رماد نوع من النباتات) فكانت المواد التي بامكانها أن تعاكس أو تعدل فعل الحموض.

وكان يعتقد أيضا أن الحموض جميعها تحوي في بنيتها الأوكسيجين (مولد الحموضة وهي مشتقة من شقين باليونانية Oxus وتعني الحموضة، Gennae وتعني مولد)، ولكن ديفي Davy بَيِّن عام 1810 أن حمض الهيدروكلوريك يحوي هيدروجين وكلور فقط. وبعد ذلك ساد الاعتقاد أن جميع الحموض تحوي الهيدروجين في بنيتها. وخلال تطور الكيمياء وضعت عدة نظريات لتفسير السلوك الحمضي أو القاعدي لمادة ما. وسنستعرض هذه النظريات فيما يلي :

8.3 ـ الحمض والقاعدة وفقا لنظرية أرينيوس

عرَّف أرينيوس الحمض، تبعا لنظرية التفكك الالكتروليتي التي طورها بين عامي 1880 و 1890، بأنه مادة صيغتها العامة HX تتفكك في الماء معطية ايونات هيدروجين. كما عرف القاعدة بأنها مادة صيغتها العامة MOH تتأين في الماء معطية ايونات هيدروكسيد OH^-. وفي عملية تعديل حمض بقاعدة يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد ويتكون ملح وماء.

لقد لاقت هذه النظرية اعتراضات عديدة منها :

1 ـ تعرف هذه النظرية الحموض والقواعد على أساس المحاليل المائية وليس على أساس المواد ذاتها. فحمض الهيدروكلوريك HCl مثلا لا يمكن اعتباره حمضا الا عندما ينحل HCl في الماء بينما لا يمكن اعتباره كذلك في محل آخر كالبنزين أو عندما يكون بحالة غاز.

2 ـ تؤكد هذه النظرية، لتعليل الصفة الحمضية، على ضرورة وجود ايونات الهيدروجين في المحاليل المائية. ولذلك لا يمكن استخدامها في محلات غير مائية لتفسير الصفات الحمضية لملح NH_4NO_3 مثلا عندما نحله في الأمونيا السائل حيث لا توجد ايونات هيدروجين أصلا.

3 ـ حسب هذه النظرية لا بدّ من ايجاد بعض التفسيرات النظرية لتعليل الخواص القاعدية لمحلول غاز الأمونيا في الماء. فيجب، حسب هذه النظرية، أن يتفاعل غاز الأمونيا مع الماء لاعطاء هيدروكسيد الأمونيوم الذي يتأين بدوره ليعطي ايونات الهيدروكسيد حسب المعادلة :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

مع أنه لا يوجد هناك أي برهان على وجود المركب NH_4OH.

4 ـ لا تستطيع نظرية ارينيوس أن تفسر الصفات الحمضية للماء عندما نحل فيه بعض الأملاح مثل كلوريد الألمنيوم. وان الافتراض، لتفسير ذلك، بأن هذا الملح يتحلل بالماء حسب المعادلة :

$$AlCl_3 + 3HOH \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$$

بعيد جدا عن الحقيقة.

5 ـ لا توجد ايونات الهيدروجين في المحلول المائي بشكل مستقل، بل يجب لاسباب طاقية ان توجد بشكل ايونات* مميهة H_3O^+.

وعلى هذا الاساس فاذا كان البروتون يوجد في الماء على شكل H_3O^+ فإن من الافضل ان لا ننظر الى تفكك HCl في الماء وفق المعادلة :

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

بل على أساس أن العملية هي انتقال للبروتون من الحمض الى المُحلّ :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

وعلى هذا الاساس فان الحمض ليس بالضرورة مادة تتفكك معطية بروتونًا بل بالأحرى مادة قادرة على اعطاء أو منح البروتون الى جزيء آخر. وهذا التفسير سيكون بالغ الأهمية في النظرية التي تلت مفهوم أرينيوس عن الحمض كما سنرى بعد قليل.

ورغم كل الاعتراضات فقد لعبت هذه النظرية، ولا تزال، دورًا اساسيا في تفسير السلوك الحمضي لأهم الحموض المعروفة وذلك نظرا لسهولتها ولأن الماء هو الوسط الوحيد تقريبا لاجراء معظم التفاعلات الكيميائية.

---

* ثمة دلائل على أنه حتى H_3O^+ لا توجد في الماء، وان الذي يوجد هو H_3O^+ مرتبطة بثلاثة جزيئات أخرى من الماء، أي $H_9O_4^+$. وعلى أية حال، ومنعا للالتباس يرمز للبروتون المميه في الماء بالصيغة $H^+_{(aq)}$ أو $H_3O^+_{(aq)}$ والرمز لهذا البروتون بـ H^+ تبسيط يفوق الحد ولكن يُلجأ اليه لسهولته.

9.3 ـ نظرية برونستد ـ لوري

بالرغم من سهولة مفهوم أرينيوس في الحموض والقواعد الا أنه سرعان ما ظهرت ضده اعتراضات أشرنا اليها، ويمكن توضيحها دفعة واحدة تقريبا بتفاعل HCl مع NH_3 في الماء. فهاتان المادتان تتفاعلان كما هو معروف لتكونا كلوريد الأمونيوم وماء :

$$H^+ + Cl^- + NH_4^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + NH_4^+ + Cl^-$$

ولكن HCl و NH_3 يتفاعلان ايضا في البنزين منتجين الملح ذاته رغم أنه لا HCl يتأين في البنزين معطيا H^+ ولا NH_3 معطيا OH^-. ففي البنزين لا توجد ايونات H^+ أو OH^- كما هو امر في الماء. وهكذا فان HCl يتصرف في البنزين كحمض رغم عدم تأينه.

ونتيجة لهذه الاعتراضات تقدم العالمان : برونستد Bronsted الدانيمركي ولوري Lowry الانجليزي عام 1923 مستقلين عن بعضهما بنظرية جديدة حول الحموض والقواعد أكثر شمولا من تعريف أرينيوس. وتنص هذه النظرية على أن **الحمض هو كل مادة تميل لفقد بروتون أو أكثر، وان القاعدة هي كل مادة تميل لأخذ بروتون أو أكثر**. وهكذا نجد أن تفاعل حمض وقاعدة، بهذا المفهوم، يعطي حمضا وقاعدة جديدين وذلك حسب العلاقة :

$$Acid_{(1)} \rightleftharpoons H^+ \text{ (بروتون) } + Base_{(1)}$$
$$Base_{(2)} + H^+ \rightleftharpoons Acid_{(2)}$$

وبجمعهما نجد أن :

$$Acid_{(1)} + Base_{(2)} \rightleftharpoons Base_{(1)} + Acid_{(2)}$$

تدعى هذه القواعد والحموض **الأزواج المترافقة** فالحمض 1 حمض مرافق للقاعدة 1 وكذلك الحمض 2 والقاعدة 2. ولتوضيح ذلك نقول أن ناقلية كلوريد الهيدروجين وبروميد الهيدروجين، وهما بحالة سائل، ضعيفة حيث أن الرابطة في كل منهما من طبيعة تساهمية. ولكنهما يصبحان عند حلهما في الماء ناقلين جيدين للكهرباء لأنه يمكن اعتبارهما حمضين يعطيان بروتونات عند حلهما بالماء. ويمكن اعتبار الماء هنا قاعدة حيث أن جزيئات الماء تأخذ البروتونات لتكوّن ايونات الهيدرونيوم. ويكون الايون Cl^- هو القاعدة المرافقة للحمض HCl و H_3O^+ هو الحمض المرافق للقاعدة H_2O :

حمض$_1$ +	قاعدة$_2$ ⇌	حمض$_2$ +	قاعدة$_1$
HCl +	H_2O ⇌	H_3O^+ +	Cl^-
HBr +	H_2O ⇌	H_3O^+ +	Br^-

وهذان المثالان يوضحان كيفية تحول بعض المركبات التساهمية الى مواد الكتروليتية قوية عندما تنحل في الماء.

وهكذا فانه وفقا لنظرية برونستد ـ لوري، قد يكون الحمض جزيئا معتدلا أو ايونا سالبًا أو ايونا موجبًا :

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$$
$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$$
$$H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O^+$$
$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$

وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار جميع الايونات السالبة قواعد لأنها جميعا قابلة للارتباط مع H^+. وكلما كانت قابلية اتحاد الايون السالب مع البروتون قوية كانت القاعدة أقوى. فايون الهيدروكسيد قاعدة قوية بينما ايون الكلوريد قاعدة ضعيفة.

وتبعا لهذه الطريقة يمكن أيضا اعتبار الماء قاعدة وحمضا. فعندما يكون حمضًا تكون قاعدته المرافقة ايون الهيدروكسيد.

$$HOH \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

حمض(1) ⇌ قاعدة(1) + بروتون

وعندما يكون قاعدة فحمضه المرافق ايون الهيدرونيوم :

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$$

حمض(1) ⇌ قاعدة(1) + بروتون

من هنا تتضح لنا أهمية الماء من جهة وكثرة تفاعلات حموض ـ قواعد في المحاليل المائية من جهة أخرى. فالماء قد يكون حمضا (أي يمنح بروتونا) أو قاعدة (يضم بروتونا). ففي حالة وجود جزيء أو أيون أكثر ميلا لاعطاء بروتون من الماء ذاته (أي أن هذا الجزيء أو الايون أقوى كحمض من الماء) فان الماء يقوم بدور القاعدة :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

وفي حالة وجود جزيء (أو أيون) أكثر منه ميلا لضم بروتون (أي أقوى منه كقاعدة) فان جزيء الماء يتفاعل كحمض :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

وهكذا فانه عندما يستعمل الماء كمحل تظهر الخواص الحمضية أو القاعدية للجسم المنحل بكل وضوح.

أما في المحاليل اللامائية فان الخواص الحمضية والقاعدية للأجسام المنحلة تتأثر لدرجة كبيرة بمقدار ميل الجسم المحل لمنح البروتون أو أخذه. فهناك المُحِلّات التي يمكنها أن تأخذ وتمنح البروتونات تماما كالماء. فالايثانول يتفاعل، مثلا، بالشكل التالي :

$$NH_4^+ + EtOH \rightleftharpoons EtOH_2^+ + NH_3$$
$$RNH_2 + EtOH \rightleftharpoons EtO^- + RNH_3^+$$

حيث : $C_2H_5 = Et$

وهنالك المُحِلّات الحمضية اللامائية مثل حمض الكبريت (VI) (بتركيز 100 % أي بدون وجود ماء) وسيانيد الهيدروجين، وفلوريد الهيدروجين، وحمض الأستيك CH_3COOH. وتوفر هذه الحموض، بحالتها اللامائية، وسيلة ممتازة لمقارنة قوى الحموض مع بعضها. فالحموض القوية (التي تتأين بصورة تامة في الماء) يضعف تأينها في حمض الأستيك لأنه أقل ميلا لضم البروتون من الماء. وقد أمكن بهذه الوسيلة مقارنة قوة حموض : HNO_3 ، HCl ، H_2SO_4 ، HBr ، $HClO_4$ في وسط من حمض الأسيتيك CH_3COOH. فعند تفاعل حمض فوق الكلور (VII) مع حمض الأستيك يقوم الأول بدور الحمض والثاني بدور القاعدة :

$$HClO_4 + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons ClO_4^- + H_2C_2H_3O_2^+$$

حمض(1) قاعدة(2) قاعدة(1) حمض(2)

وكلما كان ثابت التوازن أكبر كان الحمض(1) أقوى. وبتعيين ثوابت التوازن لأمثال هذه التفاعلات تبين أن قوة الحموض HNO_3 ، HCl ، H_2SO_4 ، HBr ، $HClO_4$ **في هذا الوسط اللامائي**، تزداد وفق التتابع الذي كتبت به، **أي أن** $HClO_4$ هو الحمض الأقوى.

أما القواعد الضعيفة مثل الأمينات التي تتأين تأينا محدودا في الماء، فإنها تتأين بصورة تامة في حمض الأستيك نظرا لانزياح التوازن التالي نحو اليمين بصورة تامة تقريبا :

$$RNH_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons R-NH_3^+ + CH_3COO^-$$

ويقال أن لحمض الأستيك **فعل تسوية leveling effect** على القواعد أي أنه يساوي بين قوى القواعد المختلفة.

وهنالك المُحِلّات القاعدية مثل النشادر (الأمونيا) السائل، والأمينات الاحادية مثل الميثيل أمين، والايثيل أمين، وعديدات الأمينات مثل الايثيلين دي أمين، كما يقوم البيريدين والهيدرازين ومشتقاته العضوية بدور محلات قاعدية.

فالنشادر (درجة غليانه ـ 33°م) كالماء جزيء قطبي ويحوي زوجًا وحيدا من الالكترونات وله ثابت عزل مرتفع (22). والنشادر قاعدة أقوى من الماء (أكثر ميلا لضم البروتون من الماء)، ولذا تتأين الحموض الضعيفة (التي تتأين تأينا محدودا في الماء) بصورة تامة تقريبا في النشادر السائل ويقال أن للنشادر فعل تسوية على الحموض أي أنه يساوي بين قوى الحموض المختلفة.

وبما أن الخواص الحمضية للنشادر السائل (أي ميله لاعطاء البروتون) ضعيفة جدًا لذلك فان القواعد القوية لا تتأين الا بشكل محدود فيه، مما يسمح بمقارنة قوى القواعد القوية مع بعضها. ذلك أن القواعد القوية جميعها تتأين بصورة تامة في الماء.

وهنالك بعض المحلات التي ليس لها أي ميل سواء لضم أو لمنح البروتون كالفحوم

الهيدروجينية (مركبات الهيدروكربون) ومشتقاتها الهالوجينية مثلًا، فهي خاملة وليس لها أي فعل تسوية. ولذا فتأين الحموض والقواعد في هذه المحلات ضعيف.

ان مفهوم برونستد ـ لوري، كما رأينا، أكثر شمولا من مفهوم أرينيوس. فهو يعرف الحموض والقواعد باعتبار المادة نفسها وليس باعتبار تأينها في المحاليل المائية. ولهذا لا نجد ضرورة خاصة لحادثة التأين في الماء كي نفسر الصفة الحمضية أو القاعدية.

وبمعنى آخر فان هذه النظرية لا تقصر السلوك الحمض ـ قاعدي على أي محل معين. وبالاضافة الى ذلك فانه لا حاجة في هذه النظرية لفكرة التحلل بالماء Hydrolysis لتفسير الصفة الحمضية لايون NH_4^+ أو الصفة القلوية لايون CO_3^{2-}.

ورغم كل هذه الميزات فان نظرية برونستد ـ لوري تعاني من « عقدة » البروتون، فهي تعرف الصفة الحمض ـ قاعدية اعتمادا على البروتون : منحه أو أخذه. صحيح أن معظم التفاعلات الحمض ـ قاعدية تتميز بانتقال بروتوني من مادة الى أخرى، ولكن ثمة تفاعلات من هذا النوع، كما سنرى، لا تتضمن انتقال أية بروتونات. وبمعنى آخر فان نظرية برونستد ـ لوري لا يمكن أن تشمل بشكل مرض تفاعلات الحمض ـ قاعدة التي لا تتضمن انتقالا للبروتونات.

تمرين (3 ـ 4) : ما هي القاعدة المرافقة لكل من : (أ) HNO_3 ، (ب) HSO_4^- ، (جـ) H_2O ، (د) HI ، (هـ) HNO_2 ، (و) H_3PO_4 ، (ز) $H_2PO_4^-$ ، (حـ) HPO_4^- ، (ط) H_2 ، (ي) NH_4^+.

الحل : نحصل على القاعدة المرافقة دوما بنزع H^+ واحد من الجزيء المعطى، فالقواعد المرافقة للحموض المدرجة في التمرين السابق هي :

(أ) NO_3^- ، (ب) SO_4^{2-} ، (جـ) OH^- ، (د) I^- ، (هـ) NO_2^- ، (و) $H_2PO_4^-$ ، (ز) HPO_4^{2-} ، (حـ) PO_4^{3-} ، (ط) H^- ، (ي) NH_3.

تمرين (3 ـ 5) : اكتب صيغة الحمض المرافق لكل من قواعد برونستد الآتية :

(أ) OH^- ، (ب) PO_4^{3-} ، (جـ) HS^- ، (د) SO_4^{2-} ، (هـ) PO_4^{3-} ، (و) CH_3COO^- ، (ز) NH_2^- ، (حـ) NH_3 ، (ط) $H_2PO_4^-$ ، (ي) HPO_4^{2-}.
HPO_4^{2-}.

الحل : لايجاد الحمض المرافق نضيف H^+ الى صيغة القاعدة المعطاة. فالحموض المرافقة للقواعد الواردة في التمرين هي :

(أ) H_2O ، (ب) HPO_4^{2-} ، (جـ) H_2S ، (د) HSO_4^- ، (هـ) HPO_4^{2-} ، (و) CH_3COOH ، (ز) NH_3 ، (حـ) NH_4^+ ، (ط) H_3PO_4 ، (ي) $H_2PO_4^-$.

تمرين (3 ـ 6) : بين الأزواج المترافقة (حمض ـ قاعدة) في كل من التوازنات الآتية :

(أ) $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$

(ب) $C_2H_3O_2^- + H_3O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + H_20$

(جـ) $PO_4^{3-} + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + C_2H_3O_2^-$

الحل : ان الحمض والقاعدة، في الزوج المترافق، تختلفان عن بعضهما بايون H^+ واحد فقط. وعلى هذا :

في (أ)	HCN و CN^- زوجان مترافقان	(CN^- قاعدة	و HCN حمض)
	H_3O^+ و H_2O زوجان مترافقان	(H_2O قاعدة	و H_3O^+ حمض)
في (ب)	$C_2H_3O^{2-}$ و $HC_2H_3O_2$ زوجان مترافقان	($C_2H_3O_2^-$ قاعدة	و $HC_2H_3O_2$ حمض)
	H_3O^+ و H_2O زوجان مترافقان	(H_2O قاعدة	و H_3O^+ حمض)
في (جـ)	PO_4^{3-} و HPO_4^{2-} زوجان مترافقان	(PO_4^{3-} قاعدة	و HPO_4^{2-} حمض)
	$HC_2H_3O_2$ و $C_2H_3O_2^-$ زوجان مترافقان	($C_2H_3O_2^-$ قاعدة	و $HC_2H_3O_2$ حمض)

10.3 ـ نظرية لويس

اقترح لويس (G.N. Lewis) عام 1923 مفهوما جديدا للحموض والقواعد يعتمد على النظرية الالكترونية للتكافؤ. ولكن هذا العالم لم ينشر نظريته الا عام 1938. وتوضح هذه النظرية مفهوم الحمض والقاعدة ليس على أساس التفاعلات الايونية وانتقال البروتون، بل على اساس تشكل الرابطة. **فالقاعدة هي المادة التي تستطيع أن تعطي زوجا من الالكترونات تكون بهما رابطة تساندية. واما الحمض فهو المادة التي تقبل زوجا من الالكترونات.** وهكذا تكون عملية التعادل هي العملية التي تقود الى نشوء رابطة تساندية بين الدقائق المانحة للالكترونات والدقائق الآخذة للالكترونات.

والمواد التي تعتبر قواعد حسب مفهوم لويس هي المواد نفسها التي تعتبر قواعد حسب مفهوم برونستد، لأن كل جزيء أو أيون يقبل بروتونات يفعل ذلك لأن لديه زوجا غير مشترك من الالكترونات :

$$H^+ + \begin{array}{c} H \\ :N:H \\ H \end{array} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} H \\ H\ :N:\ H \\ H \end{array} \right]^+$$

فجزيء النشادر يقبل البروتون وفق مفهوم برونستد، ويمنح زوجا من الالكترونات وفق مفهوم لويس.

وأما من ناحية الحموض فنجد أن مفهوم لويس للحمض يضم الأنواع الآتية :

1 ـ الجزيئات التي لا تحوي ثمانيًا الكترونيا حولها مثل فلوريد البور وأوكسيد الكبريت(VI):

$$F-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{B}} + :\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}-H \rightleftharpoons F-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{B}}:\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}-H$$

حمض قاعدة

$$O-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{S}} + :\ddot{O}-H \; (\text{with } \underset{H}{|}) \rightleftharpoons O-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{S}}:\overset{..}{\underset{\underset{H}{|}}{O}}-H$$

حمض قاعدة

2 ـ الايونات الموجبة الناشئة من المعادن الثقيلة التي لها أفلاك (أوربيتالات Orbitals) الكترونية غير مكتملة وغير ثابتة مثل ايونات الفضة والنحاس :

$$Ag^{+} + 2\,(:NH_3) \rightleftharpoons Ag\,(:NH_3)_2^{+}$$

$$Cu^{2+} + 4\,(:\ddot{O}H) \rightleftharpoons Cu\,(:OH_2)_4^{2+}$$

حمض قاعدة

3 ـ الجزيئات التي تحوي رابطة مزدوجة بين ذرتين مختلفتين، مثل CO_2 :

$$\ddot{O}{:}=C=\underset{..}{O}{:} + :\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{O}}:\,H \rightleftharpoons \overset{:\ddot{O}:}{\underset{:\ddot{O}:}{C}}:\underset{\underset{H}{|}}{O}:H$$

حمض قاعدة

4 ـ الجزيئات التي تحوي ذرة مركزية تتوفر فيها أفلاك من نوع d، ويمكن أن يوجد حول هذه الذرة أكثر من الثماني الالكتروني المعهود :

$$S_4Cl_4 + 2{:}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:}^{-} \longrightarrow S_4Cl_6^{2-}$$

حمض قاعدة

قد يستغرب المرء كيف تعتبر مادة مثل BF_3 أو $AlCl_3$ حمضا. وجواب ذلك أنه ثبت بالتجربة أن كثيرا من الحموض مثل H_2SO_4 المركز تلعب دور الحفاز (الوسيط) Catalyst في بعض التفاعلات الكيميائية وتزيد بالتالي سرعة التفاعل. وقد وجد أن غاز BF_3 يلعب الدور ذاته في نفس التفاعلات التي يحفزها H_2SO_4 المركز دون أن يكون حاويا في تركيبه أية بروتونات. وكذلك الأمر بالنسبة لمركب $AlCl_3$.

ومع ذلك يؤخذ على نظرية لويس ان قوة الحمض النسبية تعتمد على القاعدة التي يتفاعل معها الحمض، ولذلك لا نتمكن من ترتيبها حسب تزايد قوتها كما هو الحال في نظرية برونستد. ومن ناحية أخرى، نجد أن هذا المفهوم واسع الى حد لا يمكن الاحاطة به من قبل من لم يتعمق بعد في دراسة الكيمياء حيث تدعو الحاجة الى تعريف مبسط ومفهوم لمواد أساسية جدا في هذا العلم.

ونختتم هذا الموضوع الشيق والاساسي بالقول بان تطور مفهوم الحمض ـ قاعدة يقدم مثالا حيا عن كيفية تقدم الفهم الكيميائي مع الزمن. فالتطور هنا كان من المحدد الى العام. فحسب مفهوم أرينيوس يكون الحمض مصدرا لايونات H^+ والقاعدة مصدرًا لايونات OH^-. أما في نظرية برونستد ـ لوري فالحمض مانح للبروتون والقاعدة مستقبلة له. وأخيرا فان الحمض في مفهوم لويس هو المادة المستقبلة للزوج الالكتروني، في عملية تشكيل الرابطة التساندية. وهكذا فان تعريف برونستد ـ لوري يشمل كل حموض أرينيوس واكثر، كما أن تعريف لويس يشمل كل حموض برونستد ـ لوري واكثر.

من المقبول عموما ان توسيع مفهوم معين بحيث يصبح اكثر شمولية يمثل تقدما في الفكر العلمي، ولكن ثمة ثمنًا يجب دفعه لقاء ذلك : فكثير من الافكار السهلة البسيطة الاستيعاب تضيع في خضم هذا التعميم. فاذا قبلنا BF_3^- و $AlCl_3$ و $SnCl_4$ ضمن زمرة الحموض تضيع نكهة الخل وطعم عصير الليمون ! ومع ذلك فلا يزال الكيماويون يتابعون اعادة تقييم تعاريفهم في سبيل التوصل الى الأحدث والأكثر دقة.

11.3 ـ المواد المذبذبة

رأينا فيما سبق أن الماء يمكن أن يلعب دور قاعدة وفق نظرية برونستد ـ لوري :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$$

كما يمكن أن يلعب دور حمض :

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

وكذلك الأمر بالنسبة لايون HCO_3^- :

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$$

ويلاحظ الأمر ذاته بالنسبة لهيدروكسيد الالمنيوم $Al(OH)_3$:

$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$$

تدعى أمثال هذه المواد التي يمكن أن **تتصرف كحمض أو كقاعدة، تبعا للمادة الأخرى** المتفاعلة معها، مركبات مذبذبة **Amphoteric Compounds** لأن سلوكها يتوقف على

الوسط الذي توجد فيه. فان وجدت مع حمض قوي تصرفت كقاعدة، وان وجدت مع قاعدة قوية تصرفت كحمض. وفي الواقع فان أمثال هذه المواد تقع في منتصف الطريق بين الحموضة والقاعدية.

تلاحظ هذه الصفة بصورة واضحة في بعض الهيدروكسيدات غير المنحلة مثل $Al(OH)_3$ ، $Zn(OH)_2$ ، $Cr(OH)_3$ ، $Pb(OH)_2$ ، $Sb(OH)_3$ ، $Sn(OH)_2$ ، وكذلك في بعض الهيدروكسيدات الأخرى الأقل أهمية. ولكي ندرك لماذا تتصرف مادة ما كحمض احيانا، وقاعدة أحيانا أخرى يمكن أن ننظر الى الموضوع على أساس أن الحموض والقواعد والهيدروكسيدات المذبذبة تشتق كلها من أكاسيد عنصرية صيغتها العامة E_xO_y. تتفاعل هذه الأكاسيد بدورها مع الماء معطية الحمض أو القاعدة أو المادة المذبذة.

$$E_x O_y + H_2O \longrightarrow \;>E - O - H$$

سنركز انتباهنا على روابط $E - O - H$ فقط. أما المواد الأخرى المرتبطة بـ E فيمكن أن تكون زمرًا هيدروكسيلية أخرى أو ذرات أوكسيجين. نلاحظ أن أي عامل يجذب الالكترونات نحو E سيقوي الرابطة $E - O$ ويضعف الرابطة $O - H$ مؤديا الى تفكك المادة كحمض. وستزداد هذه الصفة بروزا اذا وضعت المادة السابقة في وسط قلوي :

$$>E - O - H + OH^- \longrightarrow (>E - O)^- + H_2O$$

تزداد قوة جذب E للالكترونات كلما كان حجم ذرة E صغيرا وشحنتها (حالتها التاكسدية) كبيرة. وهذا ما يحصل عندما تكون E لامعدنا (S ، N ، Cl ...) أو معدنًا موجودًا في حالة تأكسدية عالية (Mn^{7+} في MnO_4^- و Cr^{6+} في CrO_4^{2-} وغيرها).

أما عندما تكون الذرة E كبيرة الحجم وذات شحنة صغيرة فان الرابطة بين E و O هي التي تكون ضعيفة مما يؤدي الى انكسار هذه الرابطة، عندما يوضع المرًكب في الماء، وتحرُر OH^- بحيث تصبح الذرة E مادة ايونية موجبة. وتبرز هذه الصفة بشكل أقوى عندما توضع المادة السابقة في وسط حمضي :

$$>E - O - H + H^+ \longrightarrow (>E)^+ + H_2O$$

يظهر هذا السلوك بشكل واضح كلما ازدادت الصفة المعدنية للعنصر E أي كلما كبرت ذرته (أو أيونه) وصغرت شحنته.

وبالطبع فان ثمة ذرات E اما متوسطة الحجم (العناصر الواقعة بين المعادن واللامعادن في الجدول الدوري) أو أنها في حالة تأكسدية متوسطة. في مثل هذه الأحوال تظهر صفة

التذبذب. ويمكن ايضاح ذلك بسهولة بمقارنة السلوك القاعدي للمواد التالية بالترتيب :

$$Mg(OH)_2 > Be(OH)_2 \simeq Al(OH)_3 > B(OH)_3$$

قاعدي مذبذب مذبذب حمضي

وقد وجد أن انصاف اقطار الأيونات المركزية (E) في هذه المركبات هي كما يلي مقدرة بالأنفستروم :

Mg^{2+} : 0.65 ، Be^{2+} : 0.31 ، Al : 0.52 ، B^{3+} : 0.25

لاحظ أيضا تغير الصفة الحمضية في السلسلة CrO ، Cr_2O_3 ، CrO_3. فالأول قاعدي والثاني مذبذب والثالث حمضي.

وعلى أية حال فان النظرة الحديثة للصفة المذبذبة لأمثال $Al(OH)_3$ تنطلق بدءا من الهيدروكسيد المميه $Al(OH)_3\,(H_2O)_3$ وليس مجرد $Al(OH)_3$:

$$Al(OH)_3\,(H_2O)_{3(s)} + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4\,(H_2O)_2^- + H_2O$$
$$Al(OH)_3\,(H_2O)_{3(s)} + 3H_3O^+ \longrightarrow Al(H_2O)_6^{3+} + 3H_2O$$

12.3 ـ قوة الحمض والقاعدة

تقاس قوة الحمض بشدة ميله للتخلي عن بروتونه، وتقاس قوة القاعدة بشدة ميلها لضم البروتونات. وهذا يعني أن القاعدة المرافقة لحمض قوي هي قاعدة ضعيفة، وأن القاعدة المرافقة لحمض ضعيف هي قاعدة قوية. ويعبر عن قوى الحموض (بصورة كمية) بثوابت التوازن. فتأين الحمض لاعطاء البروتون يمكن أن يعبر عنه بالتوازن :

$$A \rightleftharpoons H^+ + B^-$$

الذي يُطعى ثابته بالعلاقة :

$$K' = \frac{[H^+][B^-]}{[A]}$$

وبما أن من الضروري توافر وسط يحدث فيه التوازن، فإن :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]}$$

يستغل مثل هذا التوازن لتقدير القوى النسبية للحموض والقواعد فيما اذا جعل زوج واحد (حمض ـ قاعدة) مشتركا في جميع التوازنات. ويتحقق هذا الشرط فيما اذا أجريت المقارنة في محلول مائي حيث يجري التوازن الآتي :

$$A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$$

الذي يعطي ثابته بالعلاقة :

$$K' = \frac{[H_3O^+][B]}{[A][H_2O]}$$

وباعتبار أن تركيز الماء يبقى ثابتا بصورة عملية تأخذ العلاقة السابقة الشكل :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]}$$

أما القاعدة B فيعبر عن ثابت توازنها بالعلاقة :

$$K_b = \frac{[A]}{[H_3O^+][B]}$$

وهكذا يمكن بتعيين قيم K_a و K_b تصنيف الحموض والقواعد حسب قوتها. فكلما كانت K_a كبيرة كان الحمض أقوى، وذات الشيء ينطبق أيضا على K_b.

وندرج في الجدول (3 ـ 3) بعض الحموض والقواعد مرتبة حسب قوتها. ففي العمود الأيسر رتبت الحموض حسب تناقص قوة الحمض. أي أن أقوى الحموض في أعلى الجدول. أما في العمود الأيمن فقد رتبت القواعد المرافقة للحموض المختلفة. وبما أن الحمض القوي ترافقه قاعدة ضعيفة لذلك فان ترتيب القواعد في العمود الأيمن يعاكس ترتيب الحموض. فأضعف القواعد في الأعلى وأقواها في الأسفل. ومن التصنيف الوارد في هذا الجدول يمكن أن نتوقع الاتجاه الذي سينتقل فيه البروتون اذا تفاعلت مواد ذات صفات حمض ـ قاعدية. فاذا مزجنا HF مع Cl^- و NH_3، فالبروتون ينتقل من HF الى NH_3 وليس الى Cl^-. وبصورة مشابهة يبين الجدول أنه اذا وضع HF في الماء، فهناك ميل ضعيف للبروتون لينتقل من HF الى H_2O. وبتعبير آخر فان HF في الماء حمض ضعيف. ومن جميع الحموض المدرجة في الجدول (3 ـ 3) فان الحموض الستة الأولى حموض قوية في الماء. اذ أن لها ميلا شديدا لمنح البروتونات الى القاعدة H_2O لكي يتكون H_3O^+. لنلاحظ أن HSO_4^- في عمود الحموض يقع تحت H_3O^+، ولهذا يكون لـ HSO_4^- ميل ضعيف لكي يمنح بروتونه الى H_2O.

القاعدة المرافقة		الحمض المرافق	
الأضعف ↑	ClO_4^-	$HClO_4$	↑ الأقوى
	HSO_4^-	H_2SO_4	
	I^-	HI	
	Br^-	HBr	
	Cl^-	HCl	
	NO_3^-	HNO_3	
	H_2O	H_3O^+	
	SO_4^{2-}	HSO_4^-	
	$H_2PO_4^-$	H_3PO_4	
	F^-	HF	
	$C_2H_3O_2^-$	$HC_2H_3O_2$	
	HS^-	H_2S	
	CN^-	HCN	
	NH_3	NH_4^+	
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	
	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	
	S^{2-}	HS^-	
	OH^-	H_2O	
الأقوى ↓	O^{2-}	OH^-	↓ الأضعف

الجدول (3 ـ 3) : حموض وقواعد برونستد ـ لوري

وأخيرا، لنلاحظ أنه مهما كان الميل لانتقال البروتون ضعيفا، فان التفاعل يحدث في جميع الأحوال الى مدى معين يحدده الوضع التوازني النهائي للجملة. وهكذا، اذا وضع HSO_4^- في الماء، فسيحدث انتقال محدود للبروتون ويتكون قليل من H_3O^+ و SO_4^{2-} :

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

وبصورة مماثلة، اذا وضع NH_3 في الماء فسيحدث انتقال محدود للبروتون من H_20 الى NH_3 ويؤدي هذا الى تشكل كمية محدودة من OH^- و NH_4^+ :

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وكذلك فإن محلول الكربونات CO_3^{2-} في الماء قاعدي نظرا لحدوث التفاعل الآتي ولو بشكل محدود :

$$H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

وعلى العكس من هذه الحالات التي يحدث فيها انتقال محدود للبروتون بحيث تنشا محاليل قاعدية ضعيفة، فان القاعدة الأخيرة في الجدول السابق تتفاعل بصورة تامة عمليا مع الماء، أي

أن التوازن التالي يميل بشدة نحو اليمين :

$$O^{2-} + H_2O \longrightarrow OH^- + OH^-$$

أما الايون S^{2-} فانه ايضا يؤدي الى تكون كمية كبيرة نسبيا من ايونات OH^- نتيجة تحلله مع الماء :

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

ويترجم هذا الكلام الوصفي الى حساب كمي يوصلنا الى تركيز ايون H^+ أو OH^- في المحلول بالاستعانة بثوابت التوازن كما سنرى في فقرة مقبلة.

نذكر مرة ثانية أن قوة الحموض السابقة مقاسة بالنسبة الى القاعدة نفسها التي هي الماء. وأن الحموض القوية (حيث $K_a > 10^2$) تتأين بصورة شبه تامة في الماء بحيث أن الحمض الموجود هو H_3O^+ دون غيره :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \quad K_a \simeq 1 \times 10^7$$
$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^- \quad K_a \simeq 1 \times 10^3$$
$$HClO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO_4^- \quad K_a \simeq 1 \times 10^{11}$$

أي أن H_3O^+ أقوى حمض يمكن أن يوجد في الماء. ينتج مما سبق أنه بالرغم من عدم تساوي قوة الحموض السابقة فان الماء يتقبل البروتونات منها بشغف يؤدي الى اخفاء الفروق في القوة بين هذه الحموض. وهذا ما اسميناه **فعل التسوية**، أي أن الماء يسوي بينها بحيث يظهر حمضان مثل $HClO_4$ و HCl بنفس القوة رغم أن الأول أقوى من الثاني. وهذا الأمر يشبه مقارنة قوة شخصين بأن يطلب من كل منهما حمل تفاحة واحدة. ولذلك فانه في مباريات رفع الاثقال يزيد الحكم وزن الحديد المرفوع الى أن يصل الى الوزن الذي يميز متباريا عن الآخر. ولذلك فان مقارنة قوى الحموض الستة الأولى الموجودة في الجدول السابق لا يمكن أن تتم في الماء بل يجب أن تتم في محل آخر أكثر حمضية من الماء، مثل حمض الأستيك أو HF السائل أو H_2SO_4 اللامائي.

تمرين (3 ـ 7) : احسب $[H_3O^+]$ ، $[Cl^-]$ و $[OH^-]$ في محلول من HCl تركيزه 0,015 مول/لتر.

الحل : اذا اعتبرنا أن HCl المصدر الوحيد لـ H_3O^+ وأنه يتأين بصورة تامة في المحلول المائي يكون لدينا : $[H_3O^+] = 0{,}015\ M$ وحسب تفاعل التفكك :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

يتكون ايون Cl^- مقابل كل ايون H_3O^+. ولهذا فان $[Cl^-] = [H_3O^+] = 0{,}015$.

لحساب $[OH^-]$ نلاحظ أن جميع ايونات الهيدروكسيد تنتج من التفكك الذاتي للماء :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

بما أن $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ ترتبطان مع بعضهما بعلاقة ثابتة (راجع الفقرة 3 ـ 7) اذ أن جداءهما يساوي دوما 10^{-14} (في درجة الحرارة العادية) فإن الحساب يتم على النحو التالي :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$
$$0,015 \quad [OH^-] = 10^{-14}$$
$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{0,015} = 6,7 \times 10^{-13}$$

13.3 ـ ثوابت توازن تأين الحموض والقواعد الضعيفة

ان معظم الحموض والقواعد ضعيفة، وعندما تنحل في الماء يكون الوضع أعقد مما هو عليه في المثال السابق. فهنا أيضا يحدث تفاعلا توازن معا :

$$\underset{\text{حمض}}{H_2O} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض}}{H_3O^+} + \underset{\text{قاعدة}}{OH^-}$$

$$\underset{\text{حمض}}{HOCl} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض}}{H_3O^+} + \underset{\text{قاعدة}}{OCl^-}$$

أي أن ثمة مصدرين للايون H_3O^+ لا مصدر واحد. وعادة يكون تركيز الايون H_3O^+ الناتج عن المصدر الأول (أي عن تفكك الماء) مهملا بالنسبة للمصدر الثاني.

يختلف تفكك HOCl المبين في المعادلة أعلاه عن تفكك HCl اختلافا رئيسيا. ذلك أن تفكك HOCl عكوس ويجب أن يمثل بثابت توازن :

$$K_{HOCl} = \frac{[H_3O^+][OCl^-]}{[HOCl]}$$

يسمى ثابت التوازن، K_a، ثابت تأين الحمض، ويمكن تحديد قيمته بالتجربة. وندرج في الجدول (3 ـ 4) قيم ثوابت التأين لبعض الحموض الضعيفة المعروفة. وهناك في نهاية الكتاب (الملحق II) جدول بثوابت تأين اغلب الحموض الضعيفة المعروفة.

الحمض	توازن التأين	K_a
أستيك	$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
بنزويك	$HC_7H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_7H_5O_2^-$	$6,3 \times 10^{-5}$
فورميك	$HCHO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CHO_2^-$	$1,8 \times 10^{-4}$
تحت الكلور(I)	$HClO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO^-$	$3,0 \times 10^{-8}$
الكلور	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$
الهيدروفلوريك	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6,7 \times 10^{-4}$
نيتروجين (III)	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$4,5 \times 10^{-4}$
هيدروسيانيك	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$4,0 \times 10^{-10}$

الجدول (3 ـ 4) : قيم ثوابت تأين بعض الحموض الضعيفة في الماء بدرجة 25°م

وباهمال ماء التميه، يمكن الاستعاضة عن $[H_3O]^+$ بـ H^+ في تفاعلات توازن التأين للحموض. وتبقى قيمة ثابت التأين نفسها للتفاعل المكتوب بدون ماء.

يمكن تطبيق ثابت التأين على الأيونات التي تتفكك كحموض. فمثلا يتفكك الايون HSO_4^- الى H^+ و SO_4^{2-} ويحدث توازن بين الايونات على الشكل التالي :

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

$$K_{HSO4^-} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[H_2SO_4]}$$

ويمكن اعتبار ثابت التأين للايون HSO_4^- ثابت التأين الثاني لحمض الكبريت (VI) H_2SO_4، لأنه يتوافق مع المرحلة الثانية للتأين :

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^- \qquad K_1 \gg 10$$
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_2 = 1,3 \times 10^{-2}$$

K_1 و K_2 هما على الترتيب ثابتا التأين الأول والثاني لحمض الكبريت (VI) والقيمة الكبيرة لـ K_1 تعني أن حمض الكبريت (VI) يتفكك بشكل تام تقريبا الى H^+ و HSO_4^-. والقيمة المتوسطة لـ K_2 تعني أن كمية ضئيلة من HSO_4^- (حوالي 10 % في محلول 0,1 M من H_2SO_4) تتفكك بدورها الى H^+ و SO_4^{2-}. وفي محلول H_2SO_4 يحصل التوازنان معا، وتتوافق تراكيز كل من H_2SO_4 ، H^+ ، HSO_4^- و SO_4^{2-} مع قيمتي ثابتي التوازنين معا.

تعالج حالة توازن تأين القواعد الضعيفة بطريقة مماثلة. فاذا كتبنا القاعدة بالشكل MOH ، فتأينها يمثل بالشكل المبسَّط التالي :

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

وثابت توازن هذا التأين هو :

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

وعلى كل، فان معظم القواعد الضعيفة أكثر تعقيدا من هذه. فالنشادر في الماء يتوازن بالشكل التالي :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وثابت التوازن هو :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

لا توضع $[H_2O]$ في عبارة ثابت التوازن لأنها، عمليا، مقدار ثابت.

وندرج في الجدول (3 ـ 5) قيم ثوابت تأين بعض القواعد الضعيفة.

وهنالك بالاضافة الى الحموض والقواعد الضعيفة عدد ضئيل جدا من الأملاح ضعيفة التأين، أي التي تتفكك بدرجة محدودة بالماء رغم انحلالها فيه مثل كلوريد الزئبق $HgCl_2$ الذي يتفكك بالشكل التالي :

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

والذي ثابت توازنه :

$$K = \frac{[HgCl^+][Cl^-]}{[HgCl_2]} = 3,3 \times 10^{-7}$$

والمرحلة الثانية في تفكك هذا الملح هي :

$$HgCl^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + Cl^-$$

وثابت توازنها :

$$K_{II} = \frac{[Hg^{2+}][Cl^-]}{[HgCl^+]} = 1,8 \times 10^{-7}$$

وكلوريد الزئبق (II) هو من الأملاح القليلة التي تشذ عن القاعدة العامة وهي أن الأملاح المنحلة في الماء تتأين بصورة كاملة في المحلول. ومن الأملاح الأخرى ضعيفة التفكك في الماء كبريتات الكادميوم $CdSO_4$ الذي يبلغ ثابت تفككه 5×10^{-3}.

القاعدة	توازن التفكك	K_b
النشادر	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}
أنيلين	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	4.2×10^{-10}
ايثيل أمين	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	4.3×10^{-4}
هيدرازين	$NH_2 - NH_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_2 - NH_3^+ + OH^-$	3×10^{-6}
ميثيل أمين	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	5×10^{-4}
بيريدين	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	1.7×10^{-9}

الجدول (3 ـ 5) : قيم ثوابت تأين بعض القواعد الضعيفة

تمرين (3 ـ 8) : ما هو تركيز ايون الهيدروجين في محلول 0,1 M من حمض الأستيك CH_3COOH علما بأن ثابت تأينه يبلغ $1{,}8 \times 10^{-5}$ ؟

الحل : نكتب أولا معادلة التأين :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

لنفترض أن x مولا في اللتر من حمض الأستيك تتأين نتيجة للتوازن السابق، عندئذ تكون التراكيز النهائية بعد حصول التوازن كما يلي :

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = x \qquad ، [CH_3COOH] = 0{,}1 - x$$

نعوض في عبارة ثابت التوازن :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0{,}1 - x} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

يمكن حل هذه المعادلة التي هي من الدرجة الثانية واستنتاج قيمة x بدقة. كما يمكن ايضا، كما هي العادة في مثل هذه الأحوال، الحصول على قيمة تقريبية لـ x بأن نفترض أن x صغيرة بالنسبة للقيمة 0,1، وأن نحذفها بالتالي من مقام الكسر السابق، فيصبح :

$$\frac{x^2}{0{,}1} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

وبالتالي فإن : $x = 1{,}34 \times 10^{-3}\ M$

نلاحظ هنا أن الافتراض بأن قيمة x صغيرة مبرر حيث أن الخطأ النسبي في ذلك :

$$\frac{1{,}34 \times 10^{-3} \times 100}{0{,}1} = 1{,}34\ \%$$

ويجب التحذير هنا بأن x لا تحذف في مثل هذه الأحوال الا اذا كانت قيمة K_a صغيرة (أقل من 10^{-4}) وكان التركيز الأولي للحمض الضعيف محسوسا (0,1 M أو أكبر).

تمرين (3 ـ 9) : احسب تركيز ايون الهيدروكسيد في محلول 0,1 M من البيريدين C_5H_5N علما بأن ثابت تأينه K_b يبلغ $1{,}71 \times 10^{-9}$.

الحل : نكتب معادلة التأين في الماء :

$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$$

هنا أيضا نفترض أن x مولًا من البيريدين في اللتر قد تأينت عند حصول التوازن. وبطريقة مشابهة لما سبق، وبعد حذف تركيز الماء لأنه ثابت، نكتب عبارة ثابت التوازن :

$$K_b = \frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5NH]} = \frac{x^2}{0{,}1 - x} = 1{,}71 \times 10^{-9}$$

هنا أيضا تحذف x من مقام الكسر ويكون :

$$\frac{x^2}{0,1} = 1,71 \times 10^{-9}$$

وبالتالي :

$$x = [OH^-] = 1,31 \times 10^{-5}\ M$$

ويتضح من النتيجة أن حذف x من مقام الكسر مبرر.

14.3 ـ تأين الحموض والقواعد المتعددة الوظيفة

لنحسب ثابت التأين في حالة حمض متعدد الوظيفة الحمضية، أو قاعدة متعددة الوظيفة القاعدية. فحمض الفوسفوز (V) يتأين وفق المراحل الثلاث :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$$

ويوافق كل مرحلة ثابت تأين مرحلي. ففي محلول تركيزه 0,1 مول في اللتر تبلغ درجة تأين المرحلة الأولى 0,17 والمرحلة الثانية 0,0011 والمرحلة الثالثة 0,00001. فحمض الفوسفور (V) حمض متوسط القوة في مرحلة التأين الأولى، لكنه حمض ضعيف في المرحلتين الأخريين.

وقد وجد أن قيم ثوابت التأين المرحلية هي كما يلي :

$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 7,6 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \times 10^{-13}$$

أما ثابت التأين الاجمالي K الموافق للتأين الكلي :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 3H^+$$

فهو يعطى بالعلاقة :

$$K = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]^3}{[H_3PO_4]}$$

ويمكن البرهان بسهولة على أن هذا الثابت K يساوي جداء ثوابت التأين المرحلية الثلاثة، أي أن $K = K_1 \times K_2 \times K_3$ علما بأن هذا التوازن الاجمالي يمكن أن يقود الى خطأ فادح اذا لم يفهم على أنه مجموع تأينات مرحلية ثلاثة. وبمعنى آخر فان تركيز ايون الهيدروجين في المحلول لا يساوي بتاتا ثلاثة اضعاف تركيز ايون الفوسفات PO_4^{3-}. ويبين التمرينان التاليات ذلك.

تمرين (3 ـ 10) : يتأين كبريتيد الهيدروجين في محلول مائي له وفق المرحلتين :

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$
$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$$

حيث $K_1 = 8,9 \times 10^{-8}$ ، $K_2 = 1,3 \times 10^{-13}$. والمطلوب حساب ثابت التأين الاجمالي الحاصل، ثم حساب تركيز كل من الايونات H^+ ، HS^- ، S^{2-} في محلول من H_2S تركيزه 0,001 مول/لتر.

الحل : أ ـ يمثل التوازن الاجمالي بالمعادلة :

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

ووفق ما سبق فان :

$$K = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} = K_1K_2 = 1,3 \times 8,9 \times 10^{-21}$$

ب ـ من قيمتي K_1 و K_2 لكبريتيد الهيدورجين نستنتج أن تأين كبريتيد الهيدروجين يتم بصورة رئيسية وفق المرحلة الأولى التي تتكون فيها ايونات الهيدروجين H^+ وايونات HS^- بتركيز واحد، وبالتالي يمكن اهمال تأثير المرحلة الثانية على تركيزيهما. كما أن تأين H_2S ضعيف بحيث يمكن اهمال تغير تركيز الشكل الجزيئي H_2S نتيجة للتأين. فمن قيمة K_1 نجد :

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8,9 \times 10^{-8}$$

ومنه :

$$\frac{[H^+]^2}{10^{-3}} = 8,9 \times 10^{-8}$$

أي :

$$[HS^-] = [H^+] - 9,4 \times 10^{-6}\,M$$

ومن جهة أخرى تتكون الايونات S^{2-} وفق المرحلة الثانية حيث :

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \times 10^{-13}$$

وبما أن $[HS^-] \simeq [H^+]$ لذلك :

$$[S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-13} \, M$$

تمرين (3 ـ 11) : احسب تركيز الايونات HS^- و S^{2-} في محلول من كبريتيد الهيدروجين تركيزه الأولي 0,001 مول/لتر علمًا بأن قيمتي K_1 ، K_2 هي كما في المثال السابق وأن تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول يساوي $[H^+] = 10^{-4}$. احسب بعد ذلك درجتي التأين الأول والثاني.

الحل : نفرض أن تركيز الشكل الجزيئي لكبريتيد الهيدروجين في المحلول $[H_2S]$ بعد التأين يساوي x ، فمن عبارتي K_1 و K_2 نحسب تركيز كل من الايونين S^{2-} و HS^- بدلالة x وباعتبار أن $[H^+]$ معروف :

$$[HS^-] = \frac{K_1 x}{[H^+]}$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2 x}{[H^+]}$$

ونحصل على معادلة أخرى باعتبار أن تركيز H_2S الأصلي (المنحل) يساوي مجموع تراكيز الايونات والجزيئات الحاوية على الكبريت، أي :

$$0,001 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

ومنه بالتعويض نجد أن :

$$0,001 = x + \frac{K_1 x}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 x}{[H^+]^2}$$

وبالتعويض بالقيم العددية :

$$0,001 = x + \frac{8,9 \times 10^{-8}}{10^{-4}} x + \frac{8,9 \times 1,3 \times 10^{-21}}{10^{-8}} x$$

نلاحظ أنه يمكن اهمال قيمتي الحدين الأخيرين في الطرف الثاني أمام الحد الأول x ومنه :

$$x = 0,001 = 10^{-3} \text{ مول/لتر}$$

وهذا يعني أن تركيز الشكل الجزيئي لكبريتيد الهيدروجين لم يتغير بالتأين تقريبا، وهذا ما يمكن استنتاجه مباشرة اذ أن كبريتيد الهيدروجين الكتروليت ضعيف كما هو واضح من قيم

K_1 و K_2 الصغيرة، كما أن تأينه يضعف في وجود تركيز عال نسبيًا من ايونات الهيدروجين وفق مبدألوشاتلييه ومنه :

$$[HS^-] = \frac{8,9 \times 10^{-8} \times 10^{-3}}{10^{-4}} = 8,9 \times 10^{-7}\ M$$

$$[S^{2-}] = \frac{8,9 \times 1,3 \times 10^{-21} \times 10^{-3}}{10^{-8}} = 1,16 \times 10^{-15}\ M$$

فدرجة التأين للمرحلة الأولى تساوي :

$$\alpha_1 = \frac{[HS^-]}{10^{-3}} = 8,9 \times 10^{-4}$$

ودرجة التأين للمرحلة الثانية :

$$\alpha_2 = \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \times 10^{-9}$$

15.3 ـ تحلل الأملاح بالماء Hydrolysis

ينتج الملح عادة من ارتباط الايون السالب المستمد من الحمض مع الايون الموجب المستمد من القاعدة فالملح MA ، حيث M^+ الايون الموجب و A^- الايون السالب، يمكن الافتراض بأنه ناتج عن تعديل الحمض HA بالقاعدة MOH وفق المعادلة :

$$MOH + HA \longrightarrow MA + H_2O$$

ان تفاعل تحلل الملح هو عكس تفاعل تكونه بالتعديل. فقد تتحلل بعض انواع الأملاح بتفاعلها مع الماء بحيث يشكل الملح المتحلل الحمض والقاعدة المولدين له. يسمى هذا التفاعل التحلل بالماء، وهو يمثل بالتفاعل العكوس :

$$MA + H_2O \rightleftharpoons MOH + HA$$

ونستنتج من ذلك أن توازن التحلل ينزاح نحو اليمين بازدياد تركيز الماء أي بازدياد تمديد المحلول.

وككل تفاعل عكوس فإن لتفاعل التحلل ثابت توازن K يُعبّر عنه بالعلاقة :

$$K = \frac{[MOH][HA]}{[MA][H_2O]}$$

وبفرض المحاليل ممددة فان تركيز الماء $[H_2O]$ في المحلول يساوي تقريبا تركيزه في الماء النقي، أي : $[H_2O] \simeq 55,55$ ، ومنه :

$$\frac{[MOH][HA]}{[MA]} = K[H_2O] = K_h$$

حيث K_h ثابت يدعى **ثابت التحلل بالماء**، وهو يقوم مقام ثابت التوازن اذا لم يعتبر وجود الماء في التفاعل.

ومن جهة أخرى فإن درجة التحلل هي نسبة عدد جزيئات الملح المتحللة بالماء الى عدد جزيئات الملح المنحلة في المحلول. فمن تفاعل التحلل نجد :

$$\alpha = \frac{[MOH]}{[MA]} = \frac{[HA]}{[MA]}$$

حيث $[MA]$ تركيز المحل المنحل في المحلول.

ان معادلة تفاعل التحلل الواردة أعلاه مكتوبة بالشكل الجزيئي وبالتالي لا تظهر الايونات أو الجزيئات الرئيسية التي تساهم في التفاعل. لذلك فمن الأدق أن تكتب المعادلة الايونية لتفاعل التحلل، وهنا تبرز حالات عديدة حسب قوة الحمض أو القاعدة الناتجة من التحلل. وسندرس فيما يلي مختلف حالات التحلل وسنعين في كل حالة ثابت التحلل وتركيز ايونات الهيدروجين في محلول الملح ودرجة التحلل.

أ) تحلل ملح مشتق من حمض وقاعدة قويين

في هذه الحالة يكون كل من الحمض والقاعدة كاملي التأين (بالاضافة الى الملح الذي يعتبر دوما كامل التأين)، فيمكن كتابة تفاعل التحلل كما يلي :

$$M^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons M^+ + OH^- + A^- + H^+$$

ويتبين من ذلك أن الأيونات M^+ و A^- لا تدخل في التفاعل وذلك لأنها مشتقة من الكتروليتات قوية. وبالتالي يؤول التفاعل السابق إلى تفاعل تأين الماء النقي. ولذلك يبقى تركيز أيونات H^+ و OH^- على ما هو عليه في الماء النقي فيكون **pH للمحلول 7**. أي أن المحلول المائي لكلوريد الصوديوم أو كبريتات البوتاسيوم هو محلول معتدل اذ يكون pH فيه 7. ويمكن القول أنه في حالة ملح مشتق من حمض وقاعدة قويين لا يحدث أي تحلل يذكر، أي أن درجة التحلل تساوي الصفر.

ب) تحلل ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة قوية

لنأخذ محلول الملح NaA في الماء، ولنفترض أن HA حمض ضعيف فالتفاعل الحاصل هو :

$$Na^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + Na^+ + OH^-$$

إن Na^+ تبقى على حالها لأن NaOH الكتروليت قوي، أما A^- فتتفاعل مع الماء لأن HA الكتروليت ضعيف أي أن التفاعل الايوني الحاصل هو :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

وثابت التوازن لهذا التفاعل الذي يطلق عليه اسم **ثابت التحلل** يعطى بالعلاقة :

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

فاذا عوضنا عن $[OH^-]$ بدلالة $[H^+]$ من الجداء الايوني للماء نجد :

$$K_h = \frac{[HA]\,K_w}{[A^-][H^+]}$$

الا أن K_a للحمض HA يعطي بالعلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$

الأمر الذي يؤدي الى العلاقة الهامة التالية :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

فمن معرفة ثابت تأين الحمض الضعيف K_a يمكن حساب ثابت تحلل الملح.

والآن لنحسب تركيز كل من الايونات والجزيئات الموجودة في المحلول. فاذا فرضنا C_{NaA} تركيز ما انحل من الملح NaA (أي التركيز الابتدائي للايون A^-) فيكون لدينا العلاقة الآتية :

$$C_{NaA} = [A^-] + [HA]$$

ومن معادلة تفاعل التحلل نكتب :

$$[OH^-] = [HA] = x$$

حيث x هو تركيز كل من HA و OH^- في حالة التوازن. ومنه ينتج أن :

$$C_{NaA} = A^- + x$$
$$[A^-] = (C_{NaA} - x)$$

وبتعويض هذه القيمة في ثابت التحلل ينتج :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{(C_{NaA} - x)}$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية نحصل على قيمة x. وفي أغلب الأحيان يكون $\frac{K_w}{K_a}$ صغيرا، كما يكون C_{NaA} كبيرا. وعندئذ يمكن اهمال x بالمقارنة مع C_{NaA} في مقام الكسر السابق ونحصل بالتالي على العلاقة البسيطة.

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{C_{NaA}}$$

واذا كان الحمض الضعيف الناتج من تحلل الملح متعدد الوظيفة الحمضية، فان التحلل يحصل بصورة مرحلية أي على مراحل يكون لكل منها ثابت تحلل معين. فالملح Na_2CO_3 ، وهو ملح مشتق من الحمض الضعيف H_2CO_3 والقاعدة القوية NaOH ، يتحلل بالماء بصورة مرحلية وفق التفاعلين الأيوئيين التاليين :

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

ويحدث تحلل مرحلي أيضا في حالة الأملاح : Na_3AlO_3 ، Na_2ZnO_2 ، Na_3PO_4 وغيرها.

تمرين (3 ـ 12) : احسب PH محلول يحوي 0,100 مول/لتر من NaCN اذا علمت أن ثابت تأين حمض HCN يساوي $2,1 \times 10^{-9}$.

الحل : يتحلل الملح NaCN بالماء وفق المعادلة الايونية التالية :

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

وثابت التحلل يعطى بالعلاقة:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

نفرض أن $x = [OH^-]$ فيكون :

$$x = [OH^-] = [HCN]$$

ويكون : $[CN^-] = (0,1 - x)$

ومنه ينتج :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,1 \times 10^{-9}} = 4,8 \times 10^{-6}$$

واذا افترضنا للتبسيط أن $x \lll 0,1$ فإن :

$$\frac{x^2}{0,1} = 4,8 \times 10^{-6}$$

$$x = [OH^-] = 6,9 \times 10^{-4} M$$

نستنتج أن x هي في الواقع أصغر بكثير من 0,1، فالحل التقريبي إذن دقيق بشكل كاف.
نحسب الآن $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{6,9 \times 10^{-4}} = \frac{10^{-10}}{6,9}$$

$$pH = -\log [H^+] = 10,84$$

جـ) تحلل ملح مشتق من حمض قوي وقاعدة ضعيفة

يتحلل الملح MA بالماء وفق التوازن الايوني التالي :

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$$

ويتبين من هذه المعادلة أن ما يتحلل بالماء هو فقط الايون الموجب M^+ ، أما الايون السالب A^- فلا يتحلل بالماء لأنه مشتق من حمض قوي ولذلك فإن تركيز ايونات H^+ يزداد بنتيجة التحلل ويصبح المحلول حمضيا. فعند تحلل كلوريد الأمونيوم بالماء مثلا يجري التفاعل الايوني التالي :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

ويكون pH المحلول الناتج أصغر من 7. وبسبب التحلل بالماء فإن محاليل الأملاح $FeCl_3$ ، $CuSO_4$ ، $Al(NO_3)_3$ ... وغيرها ذات تفاعل حمضي لأن القواعد $Fe(OH)_3$ ، $Cu(OH)_2$ ،

$Al(OH)_3$ قواعد ضعيفة. وفي الواقع فان اضافة مشعر عباد الشمس الى هذه المحاليل يجعلها تتلون بلون أحمر.

يعطى ثابت تحلل فلوريد الأمونيوم بالعلاقة :

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[NH_4^+]}$$

ويمكن حسابه عدديا اذا ضربنا البسط والمقام بـ $[OH^-]$ فيكون :

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]}$$

أي :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

وتبعا لذلك فانه كلما كانت القاعدة ضعيفة كان K_h كبيرا، الأمر الذي يؤدي إلى أن يكون الملح ذا تفاعل حمضي قوي نسبيا في الماء، والعكس بالعكس.

نستنتج من المعادلة الايونية لتفاعل التحلل أن :

$$[H^+] = [MOH] = x$$

فاذا فرضنا أن C_{MA} هو تركيز ما انحل من الملح MA (أي التركيز الابتدائي للايون M^+ قبل حدوث التحلل) وحيث أن تشكل x أيون من H^+ ينتج من تحلل x ايون من M^+ فان تركيز الايونات M^+ يصبح بنتيجة التحلل :

$$[M^+] = C_{MA} - x$$

وبالتعويض في عبارة ثابت التحلل نتوصل الى العلاقة :

$$K_h = \frac{x_2}{C_{MA} - x}$$

فمن معرفة C_{MA} و K_h يمكن حساب x بحل معادلة من الدرجة الثانية. وتبسط الحسابات اذا كانت درجة التحلل ضعيفة، اذ يمكن اهمال تركيز ما تحلل (x) مقارنة مع التركيز الأصلي للملح C_{MA} ويكون لدينا :

$$K_h = \frac{x^2}{C_{MA}}$$

واذا كان الملح مشتقا من قاعدة متعددة الوظيفة القاعدية فان التحلل بالماء يجري مرحليا ويكون لكل مرحلة ثابت تحللها. فالملح $FeCl_3$ يتحلل وفق تفاعلات التحلل المرحلية الايونية التالية :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$$
$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$$
$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+$$

ويحدث تحلل مرحلي ايضا في حالة الأملاح : $AlCl_3$ ، $ZnSO_4$ ، $Bi(NO_3)_3$ وغيرها.

تمرين (3 ـ 13) : إحسب PH محلول ملح NH_4Cl تركيزه 0,200 مول/لتر علما بأن ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH يساوي $1,86 \times 10^{-5}$.

الحل : في هذه الحالة يتم التوازن الايوني التالي :

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_4OH + H^+$$

ويكون ثابت التحلل للملح K_h :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

لنفرض أن $[H^+] = x$. فبالاستناد الى معادلة التحلل يكون لدينا :

$$[NH_4OH] = [H^+] = x$$

وبما أن الملح NH_4Cl هو المصدر الوحيد لجميع الايونات والجزيئات التي تحوي NH_4^+ في المحلول فإن :

$$0,200 = [NH_4^+] + x$$

أي :

$$x = 0,200 - [NH_4^+]$$

وبتعويض هذه القيم في عبارة ثابت التأين ينتج :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{0,200 - x} = \frac{}{1,86 \times 10^{-5}}$$

فاذا فرضنا أن x صغيرة جدا بالمقارنة مع 0,2 فإن :

$$\frac{x^2}{0,2} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,86 \times 10^{-5}}$$

$$x = [H^+] = 1,04 \times 10^{-5} M$$

$$pH = -\log [H^+] = 4,98$$

د) تحلل ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة

عندما ينحل ملح لحمض ضعيف وقاعدة ضعيفة في الماء، يحدث تفاعلان يؤثران على قيمة الـ pH .فعندما ينحل ملح أسيتات الأمونيوم في الماء يتحلل وفق التفاعل الآتي :

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

وتعطى قيمة ثابت التحلل بالعلاقة :

$$K_h = \frac{[NH_4OH][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]}$$

فاذا ضربنا كلا من البسط والمقام في هذه العلاقة بـ $[OH^-][H^+]$ ينتج :

$$K_h = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} \times \frac{[CH_3COOH][H^+][OH^-]}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

وبالتالي فان :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a . K_b}$$

حيث K_a و K_b ثابتا تأين القاعدة الضعيفة MOH والحمض الضعيف HA. فمن معرفة قيمة هذين الثابتين يمكن حساب ثابت التحلل.

ولا يمكن التنبؤ في هذه الحالة بصورة أكيدة ان كان الوسط سيصبح قاعديا أو حمضيا نتيجةً للتحلل بالماء. فتفاعل الوسط هنا يتعلق بثابتي تأين الحمض والقاعدة.

لحساب $[H^+]$ ودرجة التحلل نفترض أن x تركيز القاعدة الناتجة عن التحلل الذي يعبر عنه بالمعادلة : $M^+ + A^- + H_2O \longrightarrow MOH + HA$

فيكون :

$$[MOH] = [HA] = x$$
$$[M^+] = [A^-] = C_{MA} - x$$

بفرض C_{MA} التركيز الابتدائي للملح المنحل في الماء. ومنه :

$$K_h = \frac{x^2}{(C_{MA} - x)^2}$$

تحسب x بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية. وتصبح الحسابات بسيطة اذا كانت درجة التحلل ضعيفة حيث يمكن اهمال x في المقام :

$$K_h = \frac{x^2}{C_{MA}^2}$$

ومنه ينتج أن :

$$x = C_{MA}\sqrt{K_h} = C_{MA} \times 10^{-7} \times \sqrt{\frac{1}{K_aK_b}}$$

أما درجة التحلل فتساوي :

$$\alpha = \frac{x}{C_{MA}} = 10^{-7}\sqrt{\frac{1}{K_aK_b}}$$

ولحساب تركيز كل من الايونين H^+ و OH^- نكتب عبارتي ثابتي تأين الحمض والقاعدة :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad ، \quad K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

وبتقسيم المعادلتين طرفا على طرف وبملاحظة أن $[HA] = [MOH]$ وأن $[A^-] = [M^+]$ نجد :

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^+]}{[OH^-]}$$

أي أن نسبة تركيزي الايونين H^+ و OH^- كنسبة ثابتي تأين الحمض والقاعدة. فاذا كان $K_a > K_b$ (الحمض أقوى من القاعدة) فان $[OH^-] < [H^+]$ ويكون الوسط حمضيا بنتيجة التحلل، والعكس بالعكس. أما اذا تعادل ثابتا التأين بالقيمة، فان الوسط يبقى معتدلا بالرغم من التحلل بالماء. لنعوض عن $[OH^-]$ في العلاقة السابقة بقيمتها من الجداء الايوني للماء أي :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

وعن K_b بقيمتها من عبارة ثابت التحلل، أي :

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_h.K_a}$$

فنجد :

$$\frac{K_a^2.K_h}{10^{-14}} = \frac{[H^+]^2}{10^{-14}}$$

ومنه :

$$[H^+] = K_a \sqrt{K_h}$$

أما اذا عوضنا عن $[H^+]$ بقيمتها من الجداء الايوني وعن K_a بقيمتها من عبارة K_h فنجد بالطريقة نفسها أن :

$$[OH^-] = K_b \sqrt{K_h}$$

تمرين (3 ـ 14) : احسب PH لمحلول سيانيد الأمونيوم ذي التركيز 0,01 مول/لتر واحسب ثابت تحلل الملح بالماء ودرجة تحلله، علما بأن ثابت تأين NH_4OH يساوي $1,8 \times 10^{-5}$ ، وأن ثابت تأين HCN يساوي $7,2 \times 10^{-10}$.

الحل : اعتمادا على ما سبق يمكن حساب ثابت التحلل وفق العلاقة :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b . K_a} = \frac{10^{-14}}{1,81 \times 7,2 \times 10^{-15}} = 0,77$$

ومن جهة أخرى فإن :

$$K_h = \frac{[NH_4OH][HCN]}{[NH_4^+][CN^-]}$$

نفترض أن :

$$[NH_4OH] = [HCN] = x$$

فيكون :

$$[NH_4^+] = [CN^-] = 0,01 - x$$

وبالتالي :

$$0,77 = \frac{x^2}{(0,01 - x)^2}$$

وبحل هذه المعادلة* من الدرجة الثانية نجد :

$$x = 4,6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

أما درجة التحلل فتساوي :

$$\alpha = \frac{x}{C_{MA}} = \frac{4,6 \times 10^{-3}}{0,01} = 0,46 = 46\ \%$$

---

* لا يمكن هنا اطلاقا حذف x من المقام. فهي تحذف فقط عندما يكون ثابت التوازن صغيرا جدا ويكون العدد الذي تطرح منه في المقام كبيرا نسبيا وليس 0,01 كما هي الحال في هذا المثال.

ويساوي تركيز H^+ :

$$[H^+] = K_a \sqrt{K_h} = 7,2 \times 10^{-10} \sqrt{0,77} = 6,3 \times 10^{-10}\ M$$

ويساوي pH عندئذ :

$$pH = -\log [H^+] = 10 - \log 6,3 = 9,2$$

16.3 ـ التوازن الايوني في المحاليل : فعل الايون المشترك

لا بدّ قبل البدء بدراسة المحاليل الواقية Buffers من التمهيد لها بدراسة انزياح التوازن الكيميائي في المحاليل. ذلك أن تفاعل التأين يخضع لقواعد وقوانين التوازن الكيميائي كأي تفاعل عكوس آخر. وهو لا يتميز سوى بحدوثه في المحاليل ولذلك فانه يتأثر بصورة خاصة بتراكيز مكوِّنات المحلول مهما كان مصدرها.

وعلى هذا الأساس فانه اذا أضيفت الى المحلول مادة ما تعطي ايونات موجودة سلفا في المحلول المتوازن، فان التوازن يجب أن ينزاح وفقا لمبدأ لوشاتلييه. وهكذا فان ازدياد تركيز ايون معين في المحلول سيؤدي الى انزياح التوازن في الاتجاه الذي يُنقص من تركيزه. يسمى هذا الانزياح فعل الايون المشترك (Common ion effect) لأن المادة الموجودة في المحلول والمادة المضافة تشتركان في ايون معين. وتركيز هذا الايون المشترك هو التركيز الكلي له في المحلول بغض النظر عن مصدره.

فدرجة تأين الماء مثلا تنقص باضافة حمض أو قاعدة، اذ تؤدي هذه الاضافة الى ازدياد ايونات H^+ أو OH^- وبالتالي ينزاح توازن تأين الماء نحو تكون جزيئات الماء. كما أن توازن تأين الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ينزاح أيضا نحو انقاص درجة التأين اذا ما أضيف حمض قوي أو قاعدة قوية (فعل الايون المشترك H^+ أو OH^-) ... الخ. وسندرس الآن ببعض التفصيل حالات فعل الايون المشترك.

1 ـ تأثر درجة تأين حمض ضعيف بوجود ملح له أو قاعدة ضعيفة بوجود ملح لها

ان اضافة ملح لحمض ضعيف الى محلول ذلك الحمض ستؤدي حتما الى انقاص تركيز ايون الهيدروجين في المحلول بدرجة ملحوظة. ويُتوقَّع ذلك استنادا لمبدأ لوشاتلييه. فاذا أضيف ملح NaA الى محلول HA ، فالتوازن :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

سينزاح الى اليسار. وينتج عن ذلك نقصان في تركيز ايونات الهيدروجين. وبصورة مشابهة، فان اضافة كلوريد الامونيوم الى محلول الأمونيا سيزيح التوازن :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

بالاتجاه الذي يؤدي الى انقاص ايونات الهيدروكسيد من المحلول.

2 ـ حساب pH محلول حمض ضعيف وملحه

لنأخذ محلولا يحوي C_{HA} مول في اللتر من الحمض و C_{NaA} مول/لتر من الملح. فالتوازن الهام في هذا المحلول هو تأين الحمض، وثابت التأين يعطى بالعلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

لنعتبر $[H^+] = x$ ثم لنعبر عن تراكيز A^- و HA بدلالة تراكيزها الابتدائية و x. ان تركيز الايون السالب، $[A^-]$، يساوي تركيز الملح الابتدائي (لأنه يتأين 100 %) مضافا اليه تركيز A^- الناتج من تفكك الحمض (وهذا التركيز يساوي $[H^+]$). وان تركيز الحمض غير المتفكك [HA] يساوي تركيز الحمض الابتدائي مطروحا منه ما تفكك من الحمض (وهو يساوي أيضا $[H^+]$). أي أن :

$$[A^-] = C_{NaA} + x$$
$$[HA] = C_{HA} - x$$

وبتعويض قيمة كل من $[A^-]$ و [HA] في عبارة ثابت التوازن، يكون :

$$K_a = \frac{x\,(C_{NaA} + x)}{(C_{HA} - x)}$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية يمكن ايجاد قيمة x بكل دقة. ولكن x يمكن ان تهمل، في معظم الأحوال تقريبا، مقارنة مع كل من C_{NaA} و C_{HA} في عبارة K_a التي تصبح عندئذ :

$$K_a = x\,\frac{C_{NaA}}{C_{HA}}$$

وهذا يبسط ايجاد قيمة x :

$$x = [H^+] = K_a\,\frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

فتركيز ايون الهيدروجين في الشروط التي ذكرناها (x صغيرة جدا أمام C_{HA} أو C_{NaA}) لا يتوقف الا على نسبة التركيزين الابتدائيين للمادتين المنحلتين، أي للحمض الضعيف وملحه. وهذه النسبة لا تتعلق بتمديد المحلول لأن التمديد سيغير كلا من تركيزي HA و NaA بنفس النسبة. **وهكذا فان تركيز أيون الهيدروجين في محلول حمض ضعيف وملحه لا يتعلق بتمديد المحلول بل يتوقف على نسبة تركيزي المنحلين في المحلول.** وبهذا يختلف محلول حمض ضعيف وملحه عن المحلول الذي يحوي احد المنحلين فقط (حمضا ضعيفا، أو ملحًا لحمض ضعيف).

تمرين (3 ـ 15) : احسب pH محلول يحتوي على حمض الفورميك ($4,00 \times 10^{-2}$ مول/لتر وفورمات الصوديوم 0,1 مول/لتر) علما بأن ثابت حمض الفورميك هو $1,7 \times 10^{-4}$.

الحل : ان التوازن الذي يتحكم في تركيز ايون الهيدروجين في هذا المحلول هو :

$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$$

وثابت هذا التوازن يعطى بالعلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1,7 \times 10^{-4}$$

لنفرض أن تركيز ايون الهيدروجين عند التوازن يساوي x ، فيكون :

$$[HCOO^-] = (0,100 + x)$$
$$[HCOOH] = (0,0400 - x)$$

وبالتالي فإن :

$$K_a = \frac{x\,(0,100 + x)}{(0,004 - x)} = 1,74 \times 10^{-4}$$

نفرض أن x صغيرة بالمقارنة مع 0,1 و 0,04 فتصبح عبارة K_a :

$$K_a = \frac{x\,(0,1)}{(0,04)} = 1,74 \times 10^{-4}$$

وبالتالي :

$$x = [H^+] = 6,96 \times 10^{-5}\ M$$

وبمقارنة هذه القيمة مع 0,100 و 0,04 نرى أن الافتراض بأن قيمة x صغيرة افتراض مقبول.

$$pH = -\log 6,96 \times 10^{-5} = 4,16$$

لنقارن الآن قيمة pH لهذا المحلول مع محلول تركيزه 0,04 مول من حمض الفورميك في اللتر.

ان التوازن في محلول حمض الفورميك هو :

$$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$$

أي :

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1,7 \times 10^{-4}$$

لنفرض أن $[H^+] = x$ ، نستنتج من توازن التأين أن :

$[HCOOH] = 0{,}04 - x$ و $[HCOO^-] = x$

نعوض في عبارة ثابت التوازن فيكون :

$$K_a = \frac{x^2}{(4{,}00 \times 10^{-2} - x)} = 1{,}74 \times 10^{-4}$$

لنفرض أن x صغيرة أمام 4×10^{-2} ونحسب قيمتها على هذا الأساس :

$x^2 = 4{,}00 \times 10^{-2} \times 1{,}74 \times 10^{-4}$

$x = 2{,}64 \times 10^{-3}$

يمكننا الآن أن نتحقق من صحة هذا الافتراض بمقارنة $2{,}64 \times 10^{-3}$ مع $4{,}00 \times 10^{-2}$ فنجد أن x تساوي حوالي 7 % من القيمة $4{,}00 \times 10^{-2}$. أي أن الخطأ النسبي الحاصل نتيجة هذه الفرضية هو 7 % واذا اردنا قيمة أدق لـ x فاننا نحل المعادلة من الدرجة الثانية فيكون :

$x = [H^+] = 2{,}55 \times 10^{-3}\ M$

$pH = -\log 2{,}55 \times 10^{-3} = 2{,}6$

فاضافة ملح الفورمات أدت الى رفع قيمة pH من 2,6 الى 4,16 وذلك نتيجة لفعل الايون المشترك (أي اصبح الوسط أقل حمضية).

3 ـ حساب pH محلول قاعدة ضعيفة وملحها

ان طريقة حساب pH المحلول في هذه الحالة تشبه طريقة حساب pH محلول حمض ضعيف وملح له.

تمرين (3 ـ 16) : احسب pH محلول يحوي 0,28 مول من NH_4Cl في اللتر و 0,07 مول من NH_3 في اللتر. ثابت تأين الأمونيا يساوي $1{,}86 \times 10^{-5}$.

الحل : ان التوازن الذي يتحكم في تركيز OH^- في المحلول هو :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وتركيز $[NH_4^+]$ في المحلول يساوي تركيز الملح مضافا له NH_4^+ المتكون نتيجة التأين السابق.

فاذا كان $[OH^-] = x$ فيمكننا أن نكتب :

$$[NH_4^+] = (0{,}28 + x)$$

أما تركيز NH_3 فيساوي تركيزه الابتدائي مطروحا منه النقصان الناتج عن توازن التأين :

$$[NH_3] = (0{,}07 - x)$$

وبتعويض هذه القيم في عبارة ثابت التوازن يكون :

$$\frac{x\,(0{,}28 + x)}{0{,}07 - x} = 1{,}86 \times 10^{-5}$$

فاذا فرضنا أن x صغيرة بالمقارنة مع 0,28 و 0,07 فإن :

$$\frac{0{,}28\,x}{0{,}07} = 1{,}86 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 4{,}65 \times 10^{-6}\,M$$
$$pOH = -\log [OH^-]$$
$$pOH = -\log 4{,}65 \times 10^{-6} = 5{,}33$$

تحسب pH اعتمادًا على العلاقة : $pH + pOH = 14$

$$pH = 14 - 5{,}33 = 8{,}67$$

لنقارن الآن pH هذا المحلول مع pH محلول للأمونيا تركيزه 0,07 مول/لتر.

لنفرض أن $x = [OH^-]$ فيكون :

$$[NH_3] = 7{,}10^{-2} - x \quad و \quad [NH_4^+] = x$$

فاذا عوضنا هذه القيم في عبارة ثابت التوازن، فإن :

$$\frac{x^2}{(7 \times 10^{-2} - x)} = 1{,}86 \times 10^{-5}$$

وهنا أيضا يمكن أن نفترض أن x صغيرة بالمقارنة مع $7{,}2 \times 10^{-2}$ ويمكن اهمالها، فيكون :

$$x^2 = 7 \times 10^{-2} \times 1{,}86 \times 10^{-7} = 1{,}3 \times 10^{-6}$$
$$x = [OH^-] = 1{,}14 \times 10^{-3}\,M$$

واذا قارنا هذه القيمة مع 7×10^{-2} فنجد أن الخطأ الأعظمي في x أقل من 2 %. واذا أردنا قيمة أدق لـ x فيمكن حل المعادلة من الدرجة الثانية. أما قيمة $[H^+]$ فتساوي :

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1{,}14 \times 10^{-3}}$$

$$pH = -\log [H^+] = \log 1{,}14 + 11 = 11{,}06$$

وهكذا نجد أن تركيز OH^- قد نقص في $1{,}14\,M \times 10^{-3}$ الى $4{,}65\,M \times 10^{-6}$ عند اضافة NH_4Cl الى المحلول وذلك بفعل الايون المشترك الذي يزيح التوازن الى اليسار.

17.3 ـ المحاليل الواقية المنظَّمة Buffer solutions

يتطلب كثير مَن العمليات الحيوية والكيميائية أن لا تتغير pH الوسط كثيرا بل أن تبقى بالقرب من قيمة معينة. فقد وجد مثلا أن أداء الدم لوظيفته في نقل الاوكسيجين من الرئتين الى الخلايا يتطلب أن تبقى حموضته أي pH الخاصة به قريبة جدًا من 7,4. وفي الحقيقة فانه لا يوجد فرق يذكر بين pH الدم الوريدي والدم الشرياني رغم التفاعلات المتعددة التي تجري داخل الخلية وخارجها وتنتج حموضًا وقواعد. ورغم أننا سنعود بعد قليل الى الحديث عن سبب عدم تغير pH الدم الا ضمن حدود ضيقة جدا الا أنه يمكن القول بصورة عامة أن هذا الثبات في pH جملة مثل الدم يعود الى وجود ما يسمى بالمحلول الواقي (محلول منظِّم) فيها. فهذا المحلول **يقي الوسط من التغيرات الكبيرة في pH عند اضافة حمض أو قاعدة اليها أو عند تمديد الجملة بالماء**. ويمكن القول أن فعل الوقاية هذا يعود الى أن الجملة تحوي حمضا ضعيفا مع أحد أملاحه، أو قاعدة ضعيفة مع احد املاحها. وتلك هي انواع المحاليل الواقية الأكثر شيوعا واستعمالا، بالرغم من أنه يمكن لمحلول واق أن يتألف من تركيبات أخرى كما سنرى.

من الواضح ان فعل الوقاية لا يمكن أن يتحقق الا اذا حوت الجملة الواقية مادة معينة تستطيع أن تبتلع ايونات H^+ المضافة للجملة، وكذلك مادة أخرى (أحيانا هي المادة الأولى ذاتها) تستطيع أن تبتلع ايونات OH^- المضافة. وبالطبع يتم هذا « الابتلاع » عن طريق التفاعل مع الايون المضاف بحيث لا يظهر له في الجملة، في النهاية، سوى أثر محدود.

لندرس مثلا محلولا يحوي حمض الأستيك وأسيتات الصوديوم، فالتوازن القائم في هذا المحلول هو :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

وثابت التوازن :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

وبحل هذه المعادلة بالنسبة لـ $[H^+]$ نحصل على :

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

تبين هذه العلاقة أن pH المحلول تتوقف على ثابت التوازن K_a كما تتوقف على نسبة تركيز حمض الأستيك غير المتفكك الى تركيز ايون الاسيتات. لنفرض أن هذا المحلول يحوي تراكيز متساوية من حمض الأستيك وايون الاسيتات، حينئذ :

$$[H^+] = K_a$$
$$pH = -\log K_a = -\log 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$$

ويمكن بسهولة أن نعلل عدم تغير pH هذا المحلول الواقي كثيرا باضافة حمض قوي أو قاعدة قوية :

فعند اضافة الحمض القوي ترتبط ايونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك هذا الحمض مع ايون الاسيتات CH_3COO^- الموجود بوفرة في المحلول. ويؤدي هذا الارتباط الى تكون حمض الاسيتيك الذي يتأين بمقدار ضئيل بالمقارنة مع الحمض القوي. وهكذا فان اضافة الحمض القوي تؤدي الى نقصان بسيط فقط في pH المحلول. أما عندما تضاف قاعدة قوية فان ايونات الهيدروكسيد الناتجة عن تفكك هذه القاعدة تتحد مع حمض الاستيك غير المتفكك مؤدية الى تكون الماء وايون الاسيتات. وهذه العملية أيضا تؤدي فقط الى ازدياد بسيط في pH المحلول. ويوضح التمرين التالي بصورة كمية فعل المحاليل الواقية.

تمرين (3 ـ 17) :

أ) ما هي pH الماء النقي الصرف ؟ وما هي pH هذا الماء عندما يصبح 0,01 جزيئي (مولاري) بالنسبة لـ NaOH.

ب) ما هي pH محلول مائي يحوي اللتر منه 0,1 مول من حمض الاسيتيك و 0,2 مول من أسيتات الصوديوم ؟.

جـ) ماذا تصبح pH المحلول السابق عندما يضاف الى لتر منه 0,01 مول من NaOH ؟

قارن بين فعل هيدروكسيد الصوديوم عندما أضيف الى الماء النقي ثم الى المحلول الذي يحوي مزيج حمض الأستيك واسيتات الصوديوم، ولاحظ فعل هذا المزيج في عدم تغير pH بصورة ملحوظة.

الحل :

أ) P^H الماء النقي هي 7 بالطبع. أما في حالة محلول هيدروكسيد الصوديوم 0,01 جزيئي فإن $[OH^-] = 10^{-2}$ ، وبالتالي :

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}\ M$$

ومنه $pH = 12$

ب)

$$\begin{array}{lll} CH_3COOH & \rightleftharpoons CH_3COO^- & + \ H^+ \\ 0,1 - x & \quad 0,2 + x & \quad x \end{array}$$

$$\frac{x\,(0,2 + x)}{0,1 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

بما أن x صغيرة فانها تحذف عندما تضاف الى 0,2 أو تطرح من 0,1 أي أن :

$$x = [H^+] = 0,9 \times 10^{-5} = 9 \times 10^{-6}$$

$$PH = -\log[H^+] = -\log 9 \times 10^{-6} = 6 - \log 9 = 5,05$$

جـ) يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم المضاف مع حمض الأستيك ولذلك سيبقى من حمض الأستيك في اللتر 0,09 مول بينما سيصبح تركيز ايون الاسيتات 0,21 مول/لتر. وعلى نفس الأسس السابقة فإن :

$$\frac{0,21\ x}{0,09} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H^+] = 7,7 \times 10^{-6}\ M$$

ومنه : $pH = 5,11$.

فإضافة 0,01 مول من هيدروكسيد الصوديوم الى المزيج الحاوي لحمض الأستيك والاسيتات أدت الى رفع pH من 5,05 الى 5,11 فقط. بينما اضافة نفس الكمية من القلوي الى الماء النقي تؤدي الى رفع الـ pH من 7 الى 12.

يتضح من المثال السابق أيضًا أن للمحلول الواقي سعة تتوقف على تراكيز المواد الواقية الموجودة فيه. أي أنه لا يمكن أن نضيف مثلًا مولًا من هيدروكسيد الصوديوم الى المحلول السابق ثم نتوقع ان لا تتغير قيمة pH كثيرا.

ولكل محلول واق منطقة pH معينة يستعمل فيها، فمحلول حمض الأستيك والاسيتات يستعمل في منطقة pH القريبة من 5، بينما محلول Na_2HPO_4 مع NaH_2PO_4 يستعمل في المنطقة المعتدلة، أما محلول حمض البوريك H_3BO_3 مع قليل من هيدروكسيد الصوديوم فيستعمل في منطقة pH القريبة من 9.

ويمكن وقاية المحلول أيضا بأن يضاف له حمض قليل الانحلال أو قاعدة قليلة الانحلال، كما يضاف أيضا إلى المحلول ملح منحل مشتق من الحمض أو القاعدة. ففي محلول لكلوريد الزنك مشبع بهيدروكسيد الزنك مثلا، يقوم في المحلول التوازن التالي :

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,OH^-$$

فاذا أضيفت ايونات الهيدروكسيد الى المزيج فإنها ترتبط مع Zn^{2+} لتشكل مزيدا من الراسب. أما اذا أضيفت ايونات هيدروجين فإنها ترتبط مع ايونات الهيدروكسيد التي تعوض بانحلال زيادة من الراسب.

تمرين (3 ـ 18) : احسب pH المحلول السابق (التمرين 3 ـ 17) إذا أضيف الى لتر منه 0,05 مول من HCl.

الحل : يحوي المحلول الواقي المذكور 0,1 مول من حمض الأستيك و 0,2 مول من اسيتات الصوديوم في اللتر. وعند اضافة 0,05 مول من HCl الى هذا المزيج يمكن الافتراض أن التفاعل التالي سيحصل مبدئيا :

$$CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3COOH$$

أي أن 0,05 مول من اسيتات الصوديوم ستتفاعل مع 0,05 مول من HCl منتجة 0,05 مول من حمض الأستيك. وهذا ما يعرف بقاعدة : الحمض القوي يزيح الحمض الضعيف من أملاحه.

وبما أن لدينا 0,1 مول من حمض الأستيك في المحلول الواقي الأصلي لذلك أصبح لدينا الآن :

$$[CH_3COOH] = 0,1 + 0,05 = 0,15 \text{ mol/l}$$
$$[CH_3COO^-] = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ mol/l}$$

وبما أن :

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

فإن :

$$[H^+] = K_a \frac{0,15}{0,15} = K_a$$

وبالتالي :

$$pH = pKa = -\log 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$$

أي أن pH المحلول انخفضت من 5,05 الى 4,74. وهذا انخفاض محسوس نسبيا ولكنه لا يقارن مع انخفاض pH لتر من الماء النقي اضيف إليه 0,05 مول من HCl ، حيث تنخفض pH عندئذ من 7 الى 1,3.

ويلاحظ في الحسابات السابقة أنه عندما يوجد في محلول مائي حمض ضعيف مع ملحه بكميات متقاربة التركيز فان pH المحلول تتوقف في النهاية على ثابت تأين الحمض وتركيزي الملح والحمض لأن x تحذف اثناء الحسابات لصغرها. لنفرض ان التوازن قائم بين الحمض الضعيف HA وملحه NaA :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

فتركيز HA الفعلي بعد التوازن هو تركيزه الأولي مطروحا منه x (حيث x ما يتأين من الحمض) وتركيز A^- الفعلي هو تركيز الملح الأولي مضافا اليه x. فلدينا هنا المعادلة المعروفة.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

فاذا افترضنا أن C_{salt} هو تركيز الملح الأصلي و C_{Acid} تركيز الحمض الأصلي، فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$K_a = \frac{[H^+][C_{salt} + x]}{[C_{Acid} - x]}$$

وبما أن x تحذف عادة في أمثال هذه الحسابات فإن :

$$K_a = [H^+] \frac{[C_{salt}]}{[C_{Acid}]}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين :

$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[C_{salt}]}{[C_{Acid}]}$$

وبالتحويل الى pH و pK (حيث $-\log Ka = pKa$) نحصل على العلاقة الهامة :

$$pH = pKa + \log \frac{[C_{salt}]}{[C_{Acid}]}$$

التي تعرف باسم معادلة هندرسون ـ هازلباخ. وهي معادلة كثيرة الاستعمال في حسابات المحاليل الواقية. ويمكن أن يستنتج من هذه المعادلة أن التمديد لا يؤدي الى تغيير pH المحلول لأن نسبة تركيز الملح الى تركيز الحمض لا تتغير بالتمديد :

تمرين (3 ـ 19) : هل يمكن لمحلول مائي يحتوي على ملح NaH_2PO_4 فقط أن يلعب دور محلول واق ؟

الحل : يمكن ذلك لأن هذا الملح يتأين في الماء معطيا الايون Na^+ وكذلك ايون $H_2PO_4^-$. وهذا الايون الأخير حمض ضعيف ثابت تأينه $6,2 \times 10^{-8}$ فاذا أضيف حمض قوي الى المحلول يحصل التوازن التالي :

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

أي أن الايون $H_2PO_4^-$ قادر على امتصاص معظم ايونات H^+ المضافة. وبالاضافة الى ذلك فإن ايون $H_2PO_4^-$ قادر على التفاعل مع أي قلوي قوي يضاف الى المحلول :

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$$

وبهذا الشكل فإن NaH_2PO_4 يمكن أن يلعب لوحده دور المادة الواقية.

تمرين (3 ـ 20) : يحتاج باحث الى محلول واق ذي pH = 3,90. هل يمكن استعمال مزيج من حمض الفورميك HCOOH وفورمات الصوديوم لذلك الغرض وبأي نسبة مولية علما بأن pKa لحمض الفورميك هو 3,75.

الحل : بما أن قيمة pH قريبة من pKa لحمض الفورميك فإن استعمال ذلك المزيج يصيب الهدف.

أما النسبة المولية فيمكن معرفتها بتطبيق معادلة هندرسون ـ هازلباخ :

$$pH = pKa + \log \frac{[C_{salt}]}{[C_{Acid}]}$$

$$3,90 = 3,75 + \log \frac{[C_{salt}]}{[C_{Acid}]}$$

ومنه : $[C_{salt}] / [C_{Acid}] = 1,41$ وهي النسبة المولية المطلوبة.

18.3 ـ الفعل الواقي وتفاعلات الحمض ـ قاعدة في الدم

عندما تقوم احدى خلايا الجسم البشري بعمل ما تستهلك الاوكسيجين وتنتج CO_2 ولكي تستمر الخلية في أداء وظيفتها تحتاج أوكسيجينا جديدا كما يجب عليها التخلص من CO_2. والعجيب في هذه الحالة، بالنسبة لجسم الانسان، أن تحقيق الغرض الأول يساعد على تلبية الثاني. فثنائي أوكسيد الكربون يذهب من الخلية، حيث صُنع، الى الدم الجاري في الشرايين حيث يرتبط، في خلية الدم الحمراء، مع الماء مشكلا حمض الكربون :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (1)$$

ويتأين هذا الحمض الضعيف في الدم على الشكل :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad (2)$$

وايونات الهيدروجين الناتجة بهذا الشكل هي تماما ما تحتاجه خلية الدم الحمراء كي يخرج الاوكسيجين منها ويذهب الى الخلايا النسيجية حيث الحاجة اليه ماسة. ففي الهيموغلوبين الغني بالاوكسيجين يوجد التوازن الحساس التالي :

$$H^+ + HbO_2^- \rightleftharpoons H(Hb) + O_2 \qquad (3)$$

ايونات متكونة حديثا	آت من الرئتين	سيعود الى الرئتين	متوفر لمن يحتاجه من الخلايا

حيث تمثل Hb الهيموغلوبين، H(Hb) الشكل الحمضي للهيموغلوبين و HbO_2 الشكل القاعدي لأوكسي الهيموغلوبين الذي ينقل الاوكسيجين من الرئتين.

وقد تبين أن $HHbO_2$ حمض أقوى من H(Hb). فوفقا لمبدأ لوشاتلييه ينزاح التوازن السابق نحو اليمين بازدياد تركيز H^+ المتولدة عن تأين H_2CO_3. وهكذا فعندما تتخلص الخلية من CO_2 فان القضية ليست مجرد التخلص من فضلات وانما خطوة أساسية في طريق استعادة الاوكسيجين.

وبعد لحظات من سريان الدم في الجسم يعود H(Hb) و HCO_3^- الى الرئتين حيث ينتظرها أوكسيجين جديد تنفسه الانسان. وقد وجد أن ضغط الاوكسيجين الجزئي في الرئتين اكبر من ضغطه في أي مكان آخر في الجسم، الأمر الذي يزيح محصلة التفاعلات الثلاثة السابقة الى اليسار. وبمعنى آخر فان التفاعل التالي يحصل في الرئتين بتأثير ضغط الاوكسيجين الجزئي الآتي عن طريق التنفس :

$$O_2 + H(Hb) + HCO_3^- \rightleftharpoons HbO_2^- + H_2O + CO_2 \quad (4)$$

O_2	H(Hb)	HCO_3^-	HbO_2^-	H_2O	CO_2
قادم عن طريق الشهيق من الهواء	راجع من منطقة الخلية	آت من منطقة الخلية	ذاهب الى منطقة الخلية		يطرحه الجسم عن طريق الزفير

والنتيجة النهائية للتفاعل السابق الذي يحصل في الرئتين هي تزويد الهيموغلوبين بالاوكسيجين وطرح CO_2.

والتوازنات السابقة حساسة جدا لقيمة pH الدم. ولذلك فان المحاليل الواقية في الدم بالغة الاهمية في حفظ pH ثابتة تقريبا حول القيمة 7,4 كي يتابع الجسم التنفس بسلام.

يتشكل CO_2 في النسج حيث يحث استقلاب (أيض) Metabolism السكريات والدهون. وينتج الانسان العادي 10 ـ 20 مول يوميا من CO_2. فلو ترك هذا الغاز يتراكم لأصبح الدم حمضيا بسبب التوازن (2) السابق رغم ضعف حمض الكربون ($K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$). وبالطبع فان المرء يطرح CO_2 عن طريق الزفير عبر التفاعلات السابقة. أما سمية CO فتعود الى تشكل HbCO الذي يمنع تشكل HbO_2^- مما يؤدي الى الموت.

وهكذا فان عدم تغير pH في سوائل الجسم كثيرا يتم عن طريق الجملة الواقية H_2CO_3 / HCO_3^- الموجودة في الدم كما يتم أيضا، ولكن بصورة جزئية عن طريق الجملة الواقية $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ الموجودة داخل الخلايا ذاتها. وقد وجد ايضا أي بعضا من الحمض الزائد الذي يتشكل احيانا في الجسم يطرح عن طريق الكلى Kidneys بمساعدة قاعدتين موجودتين في الجسم هما HPO_4^{2-} و NH_3. وتنتج الأولى من التفاعلات الخلوية والثانية من استقلاب الحموض الأمينية. فهاتان القاعدتان تتفاعلان مع الحمض الزائد :

$$H^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^-$$
$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

ويتم طرح النواتج $H_2PO_4^-$ و NH_4^+ عن طريق البول. وفي الواقع فقد ثبت أن معظم حامضية البول تعود الى الايون الأول. وبالمناسبة فان طرح NH_4^+ يفيد في تحقيق هدف آخر هام. ذلك أن هذا الايون لا فائدة منه في اداء الجسم لوظائفه، في حين ان وجود ايونات Na^+ و K^+ بالغ الاهمية وخصوصا في السيالة العصبية. وقد تبين أن طرح NH_4^+ مع $H_2PO_4^-$ يؤدي الى حفظ كميات ملائمة من Na^+ وخصوصا K^+ في سوائل الجسم.

هذه اللمحات السريعة عن جزء بسيط جدا مما يجري في جسم الانسان تبين مدى دقة واحكام وتعقيد ذلك المختبر الكيماوي الهائل الذي لا يفوقه مختبر في الكون، والذي هو جسم الانسان بما فيه من لحم ودم وعقل وعواطف.

أسئلة حول الفصل الثالث

1.3 ـ تمم معادلتي التفاعلين التاليين مبينا أزواج حمض ـ قاعدة المترافقة في كل تفاعل.
ماذا يطلق على الايون HSO_3^- في هذه الحالة ؟

$$HSO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons$$
$$HSO_3^- + OH^- \rightleftharpoons$$

2.3 ـ اكتب القاعدة المرافقة لكل من : H_3PO_4 ، NH_4^+ ، OH^-.
ثم اكتب الحمض المرافق لكل من : HSO_4^- ، PH_3 ، PO_4^{3-}.
اذا كان NO_2^- قاعدة أقوى من NO_3^- فأيهما أقوى كحمض HNO_3 أم HNO_2 ؟

3.3 ـ اكتب معادلة تفاعل كل من المركبات التالية مع الماء :
$BiCl_3$ ، $HO^+NH_3Cl^-$ ، $CaBr_2$ ، $NaHSO_4$ ، Na_2S ، أي هذه المواد حمضي ؟
قاعدي ؟ معتدل ؟

4.3 ـ رتب مواد كل زمرة مما يلي حسب تزايد الصفة القاعدية :
(أ) CH_3^- ، OH^- ، F^- ، NH_2^-.
(ب) H_2S ، HS^- ، S^{2-}.
(جـ) HSO_4^- ، $HTeO_4^-$ ، $HSeO_4$.
(د) HSO_4^- ، ClO_4^- ، $H_2PO_4^-$ ، $H_3SiO_4^-$.

5.3 ـ أي الحموض التالية تتساوى في قوتها في الماء : $HClO_4$ ، HBr ، H_3PO_4 ، HF ، HNO_3.
وأي القواعد التالية تتساوى في قوتها في الماء : OH^- ، NH_3 ، NH_2^- ، H^- ، S^{2-} ، PO_4^{3-}.

6.3 ـ علل كلا مما يلي واكتب المعادلة المعبرة عما يحصل :
(أ) HCN حمض قوي في النشادر السائل.
(ب) HCl حمض ضعيف في حمض الاستيك الثلجي الصرف.
(جـ) H_2SO_4 قاعدة في حمض فوق الكلور $HClO_4$ (VII) الصرف.
(د) الفورمالدهيد $HCHO$ قاعدة في H_2SO_4 الصرف.
(هـ) HNO_3 قاعدة في H_2SO_4 الصرف.

7.3 ـ لو كان ثمة كيميائيون في كوكب المشتري الغني بالنشادر NH_3 لصنفوا حمض الاسيتيك وحمض الكبريت (VI) كحموض قوية. علل ذلك بمساعدة المعادلات.

8.3 ـ اتمم التفاعلات التالية وعين حمض وقاعدة لويس في كل تفاعل :

$$MgO + CO_2 \longrightarrow$$
$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow$$
$$BeF_2 + 2\,F^- \longrightarrow$$
$$S + S^{2-} \longrightarrow$$
$$I_2 + I^- \longrightarrow$$

9.3 ـ ان محلول $NaHSO_4$ في الماء حمضي، أما محلول $NaHCO_3$ فقلوي. كيف تعلل ذلك ؟

10.3 ـ قدِّم، بالاستعانة بمفهوم التوازن والفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف، تعليلا مقنعا للقاعدة التي تقول : الحمض القوي يزيح الحمض الضعيف من أملاحه. استعن بتفاعل HCl مع اسيتات الصوديوم لشرح التعليل.

11.3 ـ أ) هل يحصل أي تفاعل اذا أضيف محلول مائي من H_2SO_4 الى محلول مائي من كلوريد الصوديوم ؟

ب) يحضَّر HCl الغازي بتفاعل حمض الكبريت (VI) المركز 98 % مع الملح الصلب NaCl. اكتب التفاعل الحاصل وبيِّن الأساس الذي يعتمد عليه انزياح هذا التفاعل الى جهة استحضار HCl.

12.3 ـ احسب pH كل من المحاليل التالية :

HCl تركيزه 0,02 M ، NaOH تركيزه 0,02 M ، CH_3COOH تركيزه 0,05 M ، NH_3 تركيزه 0,05 M.

13.3 ـ احسب pH المحلول الناتج عن اضافة 25 مل من محلول NaOH تركيزه 0,16 M ، الى 50 مل من محلول 0,1 M HCl. افترض أنه لا يحصل تغير بالحجم نتيجة الاضافة.

14.3 ـ احسب كم غراما من HCl يجب اضافتها الى 200 مل ماء كي تعطي محلولا قيمة pH فيه 2,70.

15.3 ـ ما هي قيمة pH بعد اضافة غرام واحد من اسيتات الصوديوم الى 150 مل من حمض الأستيك الذي تركيزه 0,05 M ؟

16.3 ـ كم مولا من اسيتات الصوديوم يجب أن يضاف الى لتر واحد من محلول حمض الاستيك 0,2 M لتشكيل محلول واق قيمة pH فيه تساوي 5 ؟

17.3 ـ ما هي pH المحلول الناتج عن مزج 20 مل من NaOH تركيزه 0,2 M مع 50 مل من محلول حمض الأستيك الذي تركيزه 0,1 M ؟

18.3 ـ لدينا محلول مائي من المثيل أمين CH_3NH_2 تركيزه الأولي 0,1 M. قيست pH هذا المحلول فوجد أنها 11,80. احسب K_b لهذه المادة.

19.3 ـ الأسبيرين هو حمض أستيل سالسليك، صيغته الجزيئية $C_9H_8O_4$ ويمكن معايرته كحمض أحادي الوظيفة :

$$C_9H_8O_4 + NaOH \longrightarrow NaC_9H_7O_4 + H_2O$$

تسلم صيدلي كمية من مسحوق الاسبيرين شك في أنها مغشوشة بمادة النشا (الحيادية بالنسبة للحموض والقواعد) لذلك عاير عينة من هذا المسحوق تزن 2,346 غ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0,350 نظامي. وقد وجد أن تعديل العينة يحتاج الى 24,0 مل من القاعدة.

(أ) كم مولا من NaOH تفاعلت مع عينة الاسبيرين وكم مولا من الاسبيرين يوجد في العينة ؟

(ب) كم غراما من الاسبيرين النقي يوجد في العينة، وما هي بالتالي النسبة المئوية للاسبيرين في العينة ؟

20.3 ـ حضر محلول مائي من الحمض HA بحل 0,3 مول من هذا الحمض في 500 مل من الماء. ما هو ثابت تأين هذا الحمض اذا كانت pH المحلول السابق تساوي 3 ؟

21.3 ـ يعتبر الفينول C_6H_5OH حمضا ضعيفا نموذجيا. وقد وجد أن النسبة المئوية المتأينة في محلول 0,50 M منه تبلغ $1,7 \times 10^{-3}$. احسب K_a لهذه المادة.

22.3 ـ هل يتحلل NaF بالماء ؟ اكتب المعادلة واحسب $[H^+]$ في محلول 0,5 M من هذا الملح اذا علم أن ثابت تأين HF في الماء يبلغ $6,6 \times 10^{-4}$.

23.3 ـ حمض الكلور أستيك $ClCH_2COOH$ أقوى من حمض الاستيك في الماء. قيست pH محلول 0,1 M من الحمض الأول فوجدت مساوية 1,96 احسب PK_a لهذا الحمض.

24.3 ـ يمكن، في محلول ممدد، اعتبار حمض الكبريت (VI) H_2SO_4 متأينا بصورة كاملة الى H_3O^+ و HSO_4^-. أما الايون HSO_4^- فهو حمض ضعيف نسبيا، يبلغ ثابت تفككه $K_a = 1,2 \times 10^{-2}$. احسب تركيز كلا من الايونات : H_3O^+ ، HSO_4^- ، SO_4^{2-} ، OH^- ، في محلول من حمض الكبريت (VI) محضر بحل 0,1 مول من الحمض في كفاية من الماء بحيث أن الحجم النهائي للمحلول لتر واحد.

25.3 ـ يحضر محلول واق من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 وثاني بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ بحل 30 غرامًا من Na_2CO_3 في 350 مل من الماء ثم اضافة 150 مل من حمض الهيدروكلوريك 1 M. احسب pH المحلول الواقي الناتج.

الفصل الرابع

الأكسدة والاختزال والكيمياء الكهربائية

مقـدمـــة

الكيمياء وثيقة الصلة بالكهرباء، بل يمكن القول أن كل الكيمياء كهربائية. فالتجاذب بين الشحنات المتعاكسة هو الذي يربط الذرات والجزيئات والسوائل والأجسام الصلبة. وبهذا المعنى فان كل الكيمياء تدخل ضمن نطاق « الكيمياء الكهربائية ». ومع ذلك فان هذه العبارة تقتصر على العمليات التي يمر فيها تيار كهربائي عبر ناقل ايوني هو عادة محلول مائي لمادة متأينه. ويمكن أن يمر هذا التيار عبر المحلول لأحد سببين : فإما أن يُدفع عبر المحلول كما يحصل عند شحن بطارية السيارة، أو يمكن أن يتولد بواسطة تفاعل كيميائي يحصل في المحلول، كما هو الأمر عندما تُولِّد البطارية التيار.

ان آثار الكيمياء الكهربائية في الحياة اليومية اكثر من أن تعد. فبدون البطارية لا تبدأ السيارة بالحركة ولا يضيء مصباح اليد ولا يتكلم المذياع المتنقل ولا تعمل الحاسبات الصغيرة ... واذا تكللت ابحاث الخلايا الوقودية والمدخرات الأخرى صغيرة الحجم بالنجاح فسيكون بالامكان الاستغناء عن منتجات البترول في مجال آلات النقل، الأمر الذي سيؤدي الى التخلص من أحد مصادر التلوث الرئيسة.

وبالاضافة الى ذلك فان كثيرا من المعادن بالغة الاهمية كالالمنيوم والنحاس هي من نتاج العمليات الكهركيميائية. وكذلك الأمر في مجال الطلي الغلفاني بالمعادن كالكروم والفضة والذهب.

من جهة أخرى فان التآكل عملية كهركيميائية ضارة تؤدي الى التهام وتخريب ملايين الأطنان من المعادن كل عام.

كل هذه النظم والعمليات والمفاهيم ستكون موضوع هذا الفصل.

1.4 ـ المعنى العام لعملية الاكسدة والاختزال

عندما يحترق الكربون أو الهيدروجين أو يصدأ الحديد تتحدد هذه العناصر مع الأوكسيجين مكونة أكاسيد :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$$
$$Fe + 3/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$$

ولفترة من الزمن كانت عملية الاكسدة تقتصر على أمثال هذه العمليات بحيث يكون المؤكسد هو الاوكسيجين ذاته أو المادة التي تعطي الاوكسيجين اثناء التفاعل. أما المختزِل (المُرجِع) فهو المادة التي تأخذ الأوكسيجين. ففي التفاعل :

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

نجد أن CuO ، وفق هذا المفهوم، هو العامل المؤكسد Oxidizing agent ، أو المؤكسد اختصارا، بينما الهيدروجين هو العامل المختزل Reducing agent أو المختزِل.

أما الآن فلعملية الاكسدة معنى أعم، فثمة تفاعلات كثيرة لا تتضمن انتزاع الأوكسيجين (وقد لا تحوي أصلا أي أوكسيجين في أي من المواد المتفاعلة أو الناتجة) وهي مع ذلك تفاعلات اكسدة واختزال حقيقية :

$$Na + 2\ FeCl_3 \longrightarrow NaCl$$
$$SnCl_2 + 1/2\ Cl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2\ FeCl_2$$
$$C + 2\ H_2 \longrightarrow CH_4$$

ان الصفة المشتركة في كل هذه التفاعلات، سواء تضمنت الأوكسيجين أم لا، هي أن ثمة **انزياحا في الكثافة الالكترونية من عنصر الى آخر**. وهذا الانزياح واضح تماما عندما يتكون مركب أيوني Ionic Compound كما في التفاعلين :

$$Na + 1/2\ O_2 \longrightarrow Na_2O$$
$$Na + 1/2\ F_2 \longrightarrow NaF$$

حيث ينتقل الالكترون بصورة كاملة (أو شبه كاملة) من الصوديوم الى الاوكسيجين في التفاعل الأول، ومن الصوديوم الى الفلور في التفاعل الثاني. ففي أمثال هذه التفاعلات يكون انزياح الالكترونات كاملا من ذرة الى أخرى. ولكن هذا الانزياح لا يكون كاملا عندما ينشأ مركب تساهمي (تشاركي أو مشترك) Covalent Compound بين عنصرين متباينين، كما هو الأمر في تفاعل تكون المثان CH_4 أو تكون الماء :

$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$$

ففي أمثال هذه التفاعلات تنزاح الالكترونات من العنصر الأقل كهرسلبية Electronegativity الى العنصر الأكثر كهرسلبية. **وبما أن الأوكسيجين ليس العنصر الوحيد المحب**

للالكترونات فليس ثمة مبرر لحصر عملية الاكسدة والاختزال في تلك التفاعلات التي يحصل فيها تبادل لذلك العنصر.

والخلاصة أنه في كل تفاعلات الاكسدة والاختزال هنالك انزياح في الكثافة الالكترونية، كامل أو منقوص، من ذرة الى أخرى سواء كانت المواد المتفاعلة عنصرية أو مركبة.

2.4 ـ عدد الاكسدة

يمكن ترجمة المفهوم العام الوصفي السابق لعملية الاكسدة ـ اختزال الى كلام كمي محدد عبر ما يسمى عدد الأكسدة Oxidation Number. **وهذا العدد هو بالتعريف الشحنة، مقدرة بوحدة هي شحنة الالكترون، التي يمكن أن تحملها الذرة في المركب بافتراض ان انتقال الالكترونات تام بين الذرات المكونة للمركب.** وبمعنى آخر فان عدد الأكسدة لذرة ما هو شحنة تلك الذرة بافتراض أن الروابط المختلفة التي تربط هذه الذرة بذرات المركب الأخرى هي روابط أيونية. وعندما تكون الرابطة قطبية Polar ، أي يكون انتقال الالكترون جزئيا من ذرة الى أخرى فيفترض عندئذ أن هذا الالكترون ينتقل انتقالا كليا الى العنصر الأكثر كهرسلبية، وتكون الشحنة الموجبة أو السالبة التي تحملها الذرة عندئذ هي عدد اكسدة تلك الذرة.

على هذا الأساس يمكن استنتاج بعض القواعد البسيطة لحساب عدد الاكسدة :

أ) عدد اكسدة الذرة في أية مادة موجودة بحالة عنصرية يساوي الصفر، كما هي الحال في الكلور Cl_2 والصوديوم Na والكبريت S ... الخ.

ب) عدد اكسدة أيون معين هو شحنة ذلك الايون. فعدد اكسدة الصوديوم في مركب كلوريد الصوديوم هو + 1، وعدد اكسدة الكلور في ذات المركب هو − 1. والأمر ذاته في حالة الأيون الحر، فعدد اكسدة الكالسيوم في أيون الكالسيوم Ca^{2+} هو + 2.

جـ) يحسب عدد الاكسدة في المركبات التساهمية على أساس انتقال الزوج الالكتروني المشترك الى الذرة الاكثر كهرسلبية. فعدد اكسدة الأوكسيجين في الماء − 2، وعدد اكسدة الهيدروجين في HCl هو + 1.

د) مجموع أعداد الاكسدة لذرات مركب ما يساوي الصفر.

هـ) عدد اكسدة الأوكسيجين في معظم مركباته هو − 2. والاستثناء هنا يكمن في حالة مركبات فوق الاكاسيد Peroxides مثل فوق اوكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، حيث يكون عدد اكسدة الأوكسيجين − 1 وليس − 2، وكذلك الأمر في حالة مركب فلوريد الأوكسيجين OF_2 حيث أن الفلور هنا هو العنصر الاكثر كهرسلبية، فيكون عدد اكسدة الأوكسيجين في هذا المركب الفريد + 2.

و) عدد اكسدة الهيدروجين في كل المركبات الحاوية له هو + 1، الا في الهيدريدات المعدنية مثل NaH حيث يكون عدد اكسدة الهيدروجين − 1، لأنه العنصر الاكثر كهرسلبية في مثل هذه المركبات.

ز) يمكن استنتاج أعداد اكسدة بقية العناصر، في المركبات الثنائية، من معرفة موقع العنصر في الجدول الدوري. فعدد اكسدة البوتاسيوم في KCl هو + 1، وعدد اكسدة الكبريت في CaS هو − 2، وهكذا. أما في المركبات الاكثر تعقيدًا فيمكن معرفة عدد اكسدة أي عنصر في المركب بتطبيق القواعد السابقة.

يمكن الآن بعد أن عرَّفنا عدد الاكسدة تقديم تعريف دقيق للمؤكسِد والمختزِل. ففي التفاعل التالي :

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

انتقلت ذرة الحديد من عدد الاكسدة + 3 الى عدد الاكسدة + 2، بينما انتقلت ذرة القصدير من عدد الاكسدة + 2 الى عدد الاكسدة + 4. فالحديد الثلاثي في هذا التفاعل هو الجسم المؤكسِد، والقصدير الثنائي هو المختزِل. وهكذا فان **المؤكسِد هو المادة التي ينقص عدد أكسدتها نتيجة لتفاعل الاكسدة ـ اختزال والمختزِل هو المادة التي يزداد عدد أكسدتها**. ولا يهمنا في هذا التعريف ان كان المركب $FeCl_3$ أيونيًا أم لا، وكذلك الأمر بالنسبة للمركب $SnCl_2$. فنحن نفترض هنا أن الالكترونات المشتركة في كلا المركبين تنتقل الى العنصر الأكثر كهرسلبية، الذي هو الكلور هنا. اذن يمكن القول، وفق هذا الافتراض ان تفاعل الاكسدة ـ اختزال السابق مؤلف من نصفي تفاعل :

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$$

$$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}$$

ففي النصف الأول يتأكسد Sn^{2+} أي يرتفع عدد اكسدته فهو المختزِل، أما في النصف الثاني فيُختَزَل Fe^{3+} أي ينخفض عدد اكسدته فهو المؤكسِد. ويكون التفاعل الاجمالي في هذا الحالة :

$$Sn^{2+} + 2F^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

تمرين (4 ـ 1) : ما هو عدد اكسدة الكبريت في H_2SO_4 ؟

في هذا المركب عدد اكسدة الهيدروجين + 1، وعدد اكسدة الأوكسيجين − 2. وبما أن المركب معتدل ككل لذلك فان عدد اكسدة الكبريت في H_2SO_4 هو + 6 لأن مجموع اعداد أكسدة كل الذرات في هذا المركب يجب أن يساوي الصفر.

تمرين (4 ـ 2) : ما هو عدد أكسدة الكروم في الأيون $Cr_2O_7^{2-}$ ؟

بما أن عدد اكسدة الأوكسيجين − 2 فان مجموع اعداد اكسدة سبع ذرات منه هو − 14. وبالتالي فان عدد اكسدة كل ذرة كروم في هذا الأيون هو + 6 لأن مجموع أعداد اكسدة كل الذرات في $Cr_2O_7^{2-}$ يجب أن يساوي − 2 :

2 − = 12 + 14 −

تمرين (4 ـ 3) : ما هو عدد اكسدة الكربون في مركب سكر القصب $C_{12}H_{22}O_{11}$ ؟

كما في السابق، عدد اكسدة الأوكسيجين هنا هو − 2 والهيدروجين + 1. بما أن المركب معتدل لذلك فان عدد اكسدة الكربون في هذا السكر هو صفر. وهذه النتيجة قد تبدو غريبة لأول وهلة لأنها تبين وكأن الكربون لا يساهم بأية شحنة في تكوين هذا المركب. سنعود بعد قليل لتفسير هذا الأمر.

تمرين (4 ـ 4) : ما هو عدد اكسدة الكبريت في $Na_2S_4O_6$ ؟

عدد اكسدة الصوديوم + 1، والأوكسيجين − 2 وبالتالي فان عدد اكسدة الكبريت هنا هو + 2,5.

تمرين (4 ـ 5) : ما هو عدد اكسدة الكربون في البروبان C_3H_8 ؟

بتطبيق ذات القواعد السابقة نجد أن عدد اكسدة الكربون هنا عدد كسري هو 3/8 لأن الكربون اكثر كهرسلبية من الهيدروجين.

من هذه الحسابات الجبرية البسيطة يمكن استنتاج حقيقتين بالغتي الأهمية حول مفهوم عدد الأكسدة.

1 ـ **عدد الاكسدة عدد افتراضي يحسب بافتراض شيء لا يحصل دوما بالضرورة.** فذرة الكبريت في H_2SO_4 لا تحمل شحنة قدرها + 6 (بوحدة شحنة الالكترون) وكذلك فان الأوكسيجين في هذا المركب لا يحمل شحنة قدرها − 2، ولا الهيدروجين يحمل شحنة قدرها + 1.

لنفحص صيغة لويس الالكترونية لحمض الكبريت (VI) H_2SO_4 :

```
         ..
        : O :
         xx
H : O x  S (x) O : H
         xx
        : O :
         ..
```

فالأوكسيجين هنا هو العنصر الأشد كهرسلبية يليه الكبريت ثم الهيدروجين. وبالطبع فان الزوج الالكتروني المشترك بين ذرتي الهيدروجين والأوكسيجين منزاح بشدة نحو ذرة الأوكسيجين. وكذلك الأمر بالنسبة للأزواج الالكترونية المركزية الموجودة حول ذرة الكبريت فهي أقرب الى ذرات الأوكسيجين منها الى ذرة الكبريت. ولكن في جميع هذه الأحوال لا يصل الأمر الى حد القول بأن هذا المركب أيوني وأن ذرة الأوكسيجين تحمل الشحنة − 2 والهيدروجين − 1 والكبريت + 6. وفي الواقع فان هذا المركب تساهمي قطبي يتميز بقطبية عالية بين ذرتي الأوكسيجين والهيدروجين الجانبيتين ممّا يؤدي الى تأينه في المحاليل المائية.

وبمعنى آخر فان عدد اكسدة ذرة ما في مركب معين لا يعني بالضرورة أن تلك الذرة تحمل شحنة تساوي ذلك العدد. ففي أيون البرمنغنات MnO_4^- لا تحمل ذرة المنغنيز الشحنة + 7، ومركب $KMnO_4$ الصلب لا يتأين، عندما ينحل (يذوب) في الماء، سوى على الشكل :

$$KMnO_4 \xrightarrow{\text{ماء}} K^+ + MnO_4^-$$

والايون MnO_4^- ثابت في الماء، وليس هنالك أية أيونات مثل Mn^{7+} و O^{2-} في الماء. والحالة الوحيدة التي يعبر بها عدد الأكسدة عن شحنة فعلية هي حالة المركبات شديدة الصفة الأيونية مثل KF. ففي هذا المركب يمكن القول (ولو بشيء من التجاوز) أن الكترون ذرة البوتاسيوم ينتقل بصورة كاملة الى ذرة الفلور. وبالتالي فان عدد اكسدة الفلور هنا يعبر فعلا عن كمية فيزيائية حقيقية هي الشحنة التي يحملها أيون الفلور. وكذلك الأمر بالنسبة لأيون البوتاسيوم الذي يحمل شحنة قدرها + 1.

2 ـ **عدد الاكسدة ليس هو التكافؤ Valence**. فالتكافؤ أو القيمة الاتحادية كما يدعى احيانا يعرف بعدة طرق أبسطها أنه عدد ذرات الهيدروجين التي يمكن أن ترتبط مع ذرة من العنصر المدروس أو أنه عدد الروابط الأحادية التي تشكلها تلك الذرة. **فالتكافؤ عدد صحيح موجب دوما**، أما عدد الاكسدة فيمكن، كما رأينا، أن يكون موجبا، سالبا، كسريا أو صفرا. ففي حمض الأستيك (حمض الخل) يكون الكربون رباعي التكافؤ ولكن عدد اكسدته صفر :

```
      H     O
      |     ||
H  —  C  —  C  —  OH
      |
      H
```

وكذلك الأمر في فوق أوكسيد الهيدروجين H_2O_2 فالأوكسيجين ثنائي التكافؤ ولكن عدد اكسدته − 1. أي أن ثمة فارقا أساسيا بين مفهومي عدد الاكسدة والتكافؤ، رغم أنه يحصل احيانا أن يكون العددان المعبران عن هاتين الكميتين متماثلين كما هو الأمر في أيون الصوديوم في NaCl أو أيون الكالسيوم في CaO وغيرها.

3.4 ـ الطريقة العامة لموازنة معادلات الاكسدة والاختزال

احدى الفوائد الرئيسية لمفهوم عدد الاكسدة استعماله لموازنة معادلات الاكسدة ـ اختزال.

ان المعادلة الكيميائية تعبير مختصر عن تفاعل كيميائي معين، حيث تستعمل الرموز والصيغ للدلالة على المواد المتفاعلة والناتجة وكمياتها. ولكي تكون المعادلة معبرة تماما عن حقيقة ما يجري في التفاعل يجب أن **تتضمن فقط المواد التي تختفي، أي تتفاعل، والمواد التي تتشكل نتيجة للتفاعل**. كما يجب أيضا أن تحقق المعادلة مبدأ حفظ الكتلة، أي أن يكون عدد ذرات كل عنصر متماثلا في طرفي المعادلة. وبالاضافة الى ذلك فانه اذا كانت المعادلة ايونية فيجب أن تكون **الشحنة الكهربائية أيضا متساوية في الطرفين.**

وهكذا فان طرفي معادلة الاكسدة ـ اختزال، كطرفي أي معادلة أخرى، يجب أن يتساويا كمًا وشحنةً. وموازنة أي معادلة تعني ايجاد الاعداد الصحيحة المناسبة لذرات أو جزيئات المتفاعلة والناتجة بحيث يتحقق هذا التساوي. وهذه الموازنة سهلة في بعض التفاعلات البسيطة بحيث يمكن اجراؤها دون تعقيد. ففي تفاعل الصوديوم والكلور :

$$Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow NaCl_{(s)}$$

يمكن أن نستنتج بسهولة أننا نحتاج الى ذرتي صوديوم للتفاعل مع جزيء الكلور، وأنه ينتج عن ذلك جزيئان من كلوريد الصوديوم :

$$2\,Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2\,NaCl$$

فالصوديوم ارتفع عدد اكسدته من صفر الى + 1 (خسر الكترونا واحدًا) والكلور انخفض عدد اكسدته من صفر الى − 1 (ربح الكترونا واحدًا). فبما أن الكلور الغازي المتفاعل هنا يوجد على شكل جزيء Cl_2 لذلك نحتاج الى الكترونين أي الى ذرتي صوديوم. هذه المناقشة البسيطة تبين المبدأ الأساسي الذي تستند اليه عملية موازنة معادلات الاكسدة والاختزال : **فعدد الالكترونات التي يربحها المؤكسِد يجب أن يساوي عدد الالكترونات التي يخسرها المختزِل.** نُذكّر مرةً أخرى هنا بأن أعداد الاكسدة تستعمل في هذه الموازنة وكأنها شحنات حقيقية، سواء كانت المركبات المتفاعلة والناتجة أيونية أو تساهمية.

وكمثال عام على تطبيق المبدأ السابق لِنُوازن معادلة اكسدة الكبريت الصلب بواسطة ثنائي كرومات البوتاسيوم الصلب بوجود قليل من الماء. لقد وجد **تجريبيا** أن المواد الناتجة عن هذا التفاعل هي SO_2 الغازي وهيدروكسيد البوتاسيوم الصلب واوكسيد الكروم الصلب.

وبالأحرى فإن معادلة التفاعل دون موازنة هي* :

$$K_2Cr_2O_{7(s)} + H_2O_{(s)} + S_{(s)} \longrightarrow Cr_2O_{3(s)} + KOH_{(s)} + SO_{2(g)}$$

أهم خطوة في مثل هذه المعادلات البحث عن الذرة التي تغير عدد اكسدتها. نلاحظ هنا أن الكبريت ارتفع عدد اكسدته من صفر الى + 4 وأن الكروم انخفض عدد اكسدته من + 6 الى + 3. أما اعداد اكسدة باقي الذرات فلم تتغير. وبما أن $K_2Cr_2O_7$ تحوي ذرتي كروم فإنها

* من الضروري أحيانًا بيان الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة، إلا إذا كان الأمر واضحًا أو كان غير ذي أهمية. وهكذا فإن $K_2Cr_2O_{7(s)}$ تعني أن المادة صلبة Solid. أما (l) فتعني أن المادة سائلة liquid، و (g) تعني الحالة الغازية gas. وأخيرا فإن (aq) تعني أن المادة (خصوصا الأيونات) موجودة في محلول مائي aqueous.

تتطلب ستة الكترونات تتحول الى Cr_2O_3. أما ذرة الكبريت فتعطي اربعة الكترونات بتحولها الى SO_2 :

$$\underset{+6}{K_2Cr_2O_7} + H_2O + \underset{0}{S} \longrightarrow \underset{+3}{Cr_2O_3} + KOH + \underset{+4}{SO_2}$$

$$S \xrightarrow{-4e^-} SO_2 \qquad Cr: +3e^- \times 2$$

فلكي يتساوى الربح والخسارة في الالكترونات يجب أخذ صيغتين من ثنائي كرومات البوتاسيوم مقابل ثلاث ذرات من الكبريت، أي :

$$2\,K_2Cr_2O_7 + H_2O + 3\,S \longrightarrow 2\,Cr_2O_3 + KOH + 3\,SO_2$$

وبالرغم من أن ذلك يمثل الجزء الرئيسي من موازنة معادلة الاكسدة والاختزال السابقة الا أن هذه المعادلة لم تكتمل موازنتها بعد. وعادة تكتمل هذه الموازنة بفحص بقية الأجزاء وموازنتها بالطريقة الاعتيادية. فبما أن لدينا أربع ذرات بوتاسيوم الى يسار المعادلة فينتج لدينا اذن 4 KOH ، الأمر الذي يتطلب بدروه جزيئين من الماء. وهكذا تأخذ المعادلة السابقة الشكل المتوازن التام التالي :

$$2\,K_2Cr_2O_{7(s)} + 2\,H_2O_{(l)} + 3\,S_{(s)} \longrightarrow 2\,Cr_2O_{3(s)} + 4\,KOH_{(s)} + 3\,SO_{2(g)}$$

نستنتج من ذلك أن موازنة معادلات الاكسدة ـ اختزال تمر عبر المراحل التالية :

أ) ملاحظة الذرات التي تغيرت أعداد أكسدتها، أي تحديد المؤكسِد والمختزِل.

ب) تحديد الربح والخسارة في الالكترونات لكل ذرة تغير عدد اكسدتها بين طرفي المعادلة.

جـ) تحديد الربح والخسارة في الالكترونات للجزيء (أو الأيون) الحاوي للذرة المؤكسِدة أو المختزِلة.

د) تحديد المعاملات (أو المضاعفات) Cœfficient ، للمؤكسِد والمختزِل بحيث تكون الالكترونات التي يربحها المؤكسِد مساوية للتي يخسرها المختزِل.

هـ) تحديد معاملات المواد الأخرى في المعادلة بحيث يتحقق مبدأ حفظة الكتلة بين الطرفين، واذا كانت المعادلة ايونية فيجب أيضا أن تتساوى الشحنة الكلية بين الطرفين.

4.4 ـ موازنة معادلات الاكسدة ـ اختزال الأيونية

ثمة تفاعلات كثيرة تجرى في محاليل مائية تتأين فيها المواد المتفاعلة. فعند تفاعل محلول من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ مع محلول آخر من $FeCl_2$ في وسط يحوي حمض الكبريت (VI) H_2SO_4 الممدد (المخفف) dilute نجد أن الوحدات المتفاعلة هي ايونات MnO_4^- و Fe^{2+} و H^+، وأن نواتج هذا التفاعل هي ايونات Mn^{2+} و Fe^{3+} والماء الجزيئي H_2O.

وفي الواقع فان $KMnO_4$ الصلب يتأين في المحلول المائي* وفق المعادلة :

$$KMnO_4 \xrightarrow{\text{ماء}} K^+ + MnO_4^-$$

وكذلك الأمر بالنسبة للمركب $FeCl_2$:

$$FeCl_2 \xrightarrow{\text{ماء}} Fe^{2+} + 2\ Cl^-$$

وبما أن المعادلة المعبرة عن التفاعل يجب أن تحوي فقط المواد المتفاعلة والناتجة فان معادلة التفاعل السابق قبل الموازنة هي :

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$

ذلك أن أيونات K^+ و Cl^- و SO_4^{2-} لا يطرأ عليها أي تحول نتيجة للتفاعل السابق. وبتطبيق طريقة الموازنة العامة السابقة نجد أن عدد اكسدة المنغنيز في الطرف الأول هو + 7 وفي الطرف الثاني + 2 وبالتالي فان ايون MnO_4^- هو المؤكسِد. أما Fe^{2+} فقد تأكسدت الى Fe^{3+} ، أي أن عدد أكسدة الحديد قد ارتفع من + 2 الى + 3 وبالتالي فان الحديد الثنائي هو المختزِل في هذا التفاعل. ولم يتغير عدد اكسدة أي عنصر آخر في هذا التفاعل :

$$\underset{+7}{MnO_4^-} + \underset{+2}{Fe^{2+}} + H^+ \longrightarrow \underset{+2}{Mn^{2+}} + \underset{+3}{Fe^{3+}} + H_2O$$

($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$: $-\ e^-$ ؛ $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$: $+\ 5e^-$)

فلكي تحصل الموازنة يجب أخذ خمسة أيونات من Fe^{2+} مقابل كل أيون من MnO_4^-. وينتج عن ذلك خمسة أيونات من Fe^{3+}. كما سينتج أيضا أربعة جزيئات من الماء يلزم لتكونها ثمانية أيونات من H^+. وهكذا تصبح المعادلة النهائية :

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

نلاحظ هنا أيضا **أن الطرفين متساويان في الشحنة الصافية** (+ 17 في كل من الطرفين)، وهو شرط اساسي يجب تحققه في كل معادلة أيونية.

هنالك طريقة مُحوِّرة لموازنة معادلات الاكسدة ـ اختزال الأيونية، تدعى طريق الأيون ـ الكترون. وهذه الطريقة ذات فائدة خاصة في الكيمياء الكهربائية، كما سنرى، لأنها توضح التفاعل الجاري على كل من الكاثود والأنَود (المهبط والمصعد) في الخلية الكهربائية. وتعتمد هذه الطريقة على كتابة نصفي تفاعل الاكسدة والاختزال، بصورة مستقلة ومتوازنة، ثم جمعهما

* يحيط عادة بكل ايون في المحاليل المائية غلاف مائي بحيث أن الموجود فعلا في المحلول هو $K^+_{(aq)}$ وليس K^+. ولكننا نستعمل K^+ للتبسيط، بالاضافة الى أن الغلاف المائي لا يتدخل عادة في أمثال هذه التفاعلات.

معا للحصول على التفاعل الأيوني الكلي. ويجب في هذه الطريقة الانتباه الى الوسط الذي يجري فيه التفاعل. فهذا الوسط حمضي، قاعدي أو متعادل. وخير وسيلة لبيان هذه الطريقة شرحها بالمثال التالي :

تمرين (4 ـ 6) : يتفاعل MnO_4^- مع H_2SO_3 في وسط حمضي بحيث يؤدي ذلك الى Mn^{2+} و SO_4^{2-} :

$$MnO_4^- + H_2SO_3 \longrightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+}$$

المطلوب موازنة هذه المعادلة في الوسط الحمضي بطريقة الأيون ـ الكترون.

الحل : MnO_4^- هو المؤكسد الذي ينخفض عدد اكسدة المنغنيز فيه من + 7 الى + 2 في وسط حمضي، فنصف التفاعل الخاص بالمؤكسد هو :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (1)$$

نلاحظ أن نصف التفاعل السابق يحقق تساوي الطرفين كمًا وشحنةً.

أما H_2SO_3 فهو حمض ضعيف. وفي وسط حمضي سيكون موجودا بصورة رئيسية على شكل H_2SO_3 وليس على شكل أيون. وسيرتفع عدد اكسدة الكبريت فيه من + 4 الى + 6 عندما يتأكسد إلى SO_4^{2-} ، وسيأتيه الأوكسيجين الناقص من الماء. وهكذا فان نصف التفاعل الخاص باكسدة H_2SO_3 هو :

$$H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \qquad (2)$$

نلاحظ هنا أيضا أن طرفي نصف التفاعل السابق متساويان كمًا وشحنةً.

ولكي تتساوى الالكترونات التي يربحها أيون MnO_4^- وفق نصف التفاعل (1) مع الالكترونات التي يعطيها H_2SO_3 وفق نصف التفاعل (2) يجب ضرب نصف التفاعل الأول بـ 2 وضرب نصف التفاعل الثاني بـ 5، أي :

$$2\,[MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O]$$

$$5\,[H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+]$$

فاذا جمع النصفان بعد الضرب وحذفت الإشياء المتماثلة من الطرفين نحصل على معادلة التفاعل النهائية التالية :

$$2MnO_4^- + 5H_2SO_3 \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+ + 3H_2O$$

وهي معادلة أيونية يتساوى فيها الطرفان كما وشحنة.

تجدر الاشارة هنا الى أنه يمكن اضافة الماء بحرية الى أحد طرفي المعادلة لاتمام الموازنة وفق هذه الطريقة. كما أنه اذا كان وسط التفاعل حمضيا فلا يمكن أن يوجد في أحد طرفي المعادلة

النهائية سوى أيونات H^+ ، أما اذا كان الوسط قاعديًا فلا يمكن أن توجد ايونات H^+ في أي طرف من طرفي المعادلة النهائية المعبرة عن التفاعل الكلي.

تمرين (4 ـ 7) : لنوازن تفاعل الاكسدة ـ اختزال السابق في وسط قاعدي حيث يتكون MnO_2 بدلا من Mn^{2+} :

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + MnO_2$$

الحل : يجب أن نلاحظ أولا أن H_2SO_3 تحولت الى الايون SO_3^{2-} في الوسط القاعدي، بسبب التفاعل مع أيونات OH^-. كما تجدر الملاحظة أيضا أن نواتج اختزال MnO_4^- تتوقف على الوسط.

أسهل طريقة لموازنة هذه المعادلة هو التظاهر بأنها تجري في وسط حمضي ثم تحويلها الى وسط قاعدي باضافة اعداد مناسبة من أيونات OH^- الى طرفي المعادلة :

$$2\,[MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O]$$
$$3\,[SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+]$$

بجمع نصفي التفاعل بعد الضرب نحصل، بعد حذف المواد المتماثلة من الطرفين، على المعادلة :

$$2\,MnO_4^- + 3\,SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,MnO_2 + 3\,SO_4^{2-} + H_2O$$

بما أن التفاعل يجرى في وسط قاعدي، لذلك نضيف $2\,OH^-$ الى كل من طرفي المعادلة. يتفاعل $2\,OH^-$ مع $2\,H^+$ في الطرف الأول مؤديا الى تكون $2H_2O$ بحيث تصبح المعادلة النهائية للتفاعل على الشكل :

$$2\,MnO_4^- + 3\,SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\,MnO_2 + 3\,SO_4^{2-} + 2\,OH^-$$

وهي معادلة متوازنة كمًا وشحنةً، وتجري في وسط قاعدي.

يمكن استخدام الطرق السابقة في موازنة تفاعلات الأكسدة والاختزال الخاصة بالمركبات العضوية أيضا. وسنطبق طريقة تغير عدد الاكسدة في موازنة تفاعل اكسدة بنزالدهيد C_6H_5CHO الى حمض البنزوئيك C_6H_5COOH بواسطة ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ في وسط حمضي. وسنعمد في موازنة هذه المعادلة الى مساواة التغير في عدد الاكسدة بين المؤكسِد والمختزِل بدلا من مساواة الالكترونات المنتقلة من المختزِل الى المؤكسِد. فمعادلة التفاعل قبل الموازنة هي :

$$C_6H_5CHO + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow C_6H_5COOH + Cr^{3+} + H_2O$$

فالكربون هو الذي يغير عدد اكسدته، فارتفع من $-\frac{4}{7}$ في الطرف الأول الى $-\frac{2}{7}$ في

الطرف الثاني فهو المختزِل. أما الكروم فقد انخفض عدد اكسدته من + 6 الى + 3. تنبغي الاشارة في هذه المناسبة الى أن الصيغة المفصلة للمركب لا تهم بتاتا في حساب عدد الاكسدة. نطبق هنا الطريقة العامة في الموازنة مع ملاحظة أن هنالك سبع ذرات كربون تتأكسد في كل جزيء من بنز ألدهيد :

$$\overset{-4/7}{C_6H_5CHO} + \overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} + H^+ \longrightarrow \overset{-2/7}{C_6H_5COOH} + 2\,\overset{+3}{Cr^{3+}} + H_2O$$

$$Cr:\ -3 \times 2 = -6 \qquad C:\ 7\left(\frac{2}{7}\right) = 2$$

فجزيء بنز ألدهيد بمجمله ارتفع عدد اكسدة ذرات الكربون فيه بمقدار 2، بينما انخفض عدد اكسدة أيون ثنائي الكرومات (بتحوله الى $2\,Cr^{3+}$) بمقدار 6. يتضح اذن أن كل أيون ثنائي كرومات قادر على اكسدة ثلاثة جزيئات من بنز ألدهيد. أما موازنة أيونات الهيدروجين وجزيئات الماء بين الطرفين فأمر سهل. وتصبح المعادلة النهائية بالشكل.

$$3\,C_6H_5CHO + Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+ \longrightarrow 3\,C_6H_5COOH + 2\,Cr^{3+} + 4\,H_2O$$

5.4 ـ المعايرات الحجمية القائمة على تفاعلات الاكسدة والاختزال

تشكل تفاعلات الاكسدة والاختزال التي يميل توازنها بشدة نحو اليمين وتتصف أيضا بسرعة الوصول الى حالة التوازن، الأساس في عدد من طرق المعايرة الحجمية في الكيمياء التحليلية. وكما هو الحال في المعايرات الحجمية القائمة على تعديل الحمض بالقاعدة، تخضع معايرات الاكسدة والاختزال أيضا للعلاقة المعروفة :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث N_1 ، V_1 نظامية Normality وحجم محلول احدى المادتين المؤكسدة أو المختزلة و V_2، N_2 نظامية وحجم محلول المادة الأخرى.

ان المحلول النظامي N 1 في هذه المعايرات هو المحلول الذي يحوي مكافئا غراميا واحدا من المادة المؤكسِدة أو المختزِلة في اللتر. وهذا الأمر يتطلب معرفة **الوزن المكافيء Equivalent weight** للمادة المؤكسدة أو المختزلة. وكما هو واضح من الفقرة السابقة فان المواد المؤكسدة تختلف عن بعضها في سعتها المؤكسدة، أي في قدرة جزيء منها على أخذ عدد مختلف من الالكترونات من المادة المختزِلة. فأيون البرمنغنات MnO_4^- مثلا يحتاج الى خمسة الكترونات في وسط حمضي كي يُختَزَل الى Mn^{2+} ، بينما أيون الحديد Fe^{3+} يحتاج الى الكترون واحد كي يُختَزَل الى Fe^{2+}. وينطبق الكلام ذاته على المواد المختزِلة.

وبالمقارنة مع معايرات التعديل حيث يتوقف الوزن المكافيء للحمض على عدد أيونات الهيدروجين المتفاعلة نجد أن **الوزن الكافيء في معايرات الاكسدة ـ اختزال يجب أن**

يتوقف على تغير عدد الاكسدة للمادة المؤكسدة أو المختزلة. فعندما يُختزل أيون البرمنغنات MnO_4^- في وسط حمضي الى Mn^{2+} ينخفض عدد الاكسدة من + 7 الى + 2، أي أن المادة المؤكسِدة اخذت خمسة الكترونات في نصف التفاعل :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

ففي هذه الحالة يساوي الوزن المكافىء لبرمنغنات البوتاسيوم الوزن الجزيئي لهذه المادة مقسوما على 5. أي أن المكافىء الغرامي **لمادة مؤكسدة هو وزن تلك المادة الذي تثبت فيه كل قسيمه من هذه المادة الكترونًا واحدًا**. وبمعنى آخر فان الوزن المكافىء للمادة المؤكسِدة هو وزن تلك المادة الذي يأخذ مولا واحدا من الالكترونات من المادة المختزِلة. ويُعرَّف الوزن المكافىء للمادة المختزِلة بذات المنطق. فبما أن مولاً واحدا من $KMnO_4$ يحتاج الى خمسة مولات من الالكترونات كي يختزل الى Mn^{2+} لذلك فان الوزن المكافىء لهذه المادة يساوي $\frac{158}{5} = 31,6$. وعلى هذا الأساس فان حل 31,6 غرامًا من برمنغنات البوتاسيوم في الماء واكمال الحجم الى لتر واحد يؤدي الى محلول نظامي أي IN. وإذا كان الهدف تحضير محلول $\frac{1}{10}$ نظامي فيجب أن يحوي اللتر من المحلول 3،16 غرامًا من هذه المادة. أما في التفاعل :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,I^- + 14\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 7\,H_2O$$

فان الوزن المكافىء لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ يساوي الوزن الجزيئي لهذه المادة مقسوما على 6 وليس على 3. ذلك أن أيون ثنائي الكرومات يحوي ذرتي كروم تُختزَل كل منهما من + 6 الى + 3 ولذلك فإنه يحتاج الى ستة الكترونات كي يختزل الى $2\,Cr^{3+}$.

تستعمل لتعيين نقطة التكافؤ في مَعايرات تعديل حمض بقاعدة المواد المعروفة باسم المشعرات (الدلائل) Indications مثل برتقالي المثيل وفينول فتالئين وغيرها. أما في معايرات الاكسدة والاختزال ففي معظم الأحيان لا نحتاج الى أي مشعر لأن إحدى المادتين المتفاعلتين (وخصوصا المؤكسدة) تكون عادة مادة ملونة يختفي لونها أو يتغير نتيجة للتفاعل الحاصل. ومن افضل الأمثلة على ذلك معايرة الحديد في الخامات Ores بواسطة محلول $KMnO_4$ معروف العيار. اذ يُحلُّ خام الحديد بواسطة حمض معدني ثم يحول الى Fe^{2+} بامرار المحلول على عمود من الزنك الحبيبي. يعاير المحلول الناتج بعدئذ بواسطة محلول برمنغنات معروف العيار وذلك بتنقيط البرمنغنات من السحاحة Burette على محلول معروف الحجم من عينة Fe^{2+} موجود في كأس ومحمض بقليل من H_2SO_4. يزول لون البرمنغنات طالما أنه لا يزال يوجد أيونات من Fe^{2+} في المحلول. ومتى تم الوصول الى نقطة التكافؤ فان أول قطرة زائدة من محلول $KMnO_4$ ستلوِّن محتويات الكأس باللون البنفسجي دالة على نهاية التفاعل. ومن المؤكسدات القوية الأخرى المستعملة كثيرا في المعايرات الحجمية $K_2Cr_2O_7$ وكذلك محلول اليود في يوديد البوتاسيوم KI. والأيون المؤكسد في الحالة الأخيرة هو I_3^- الناتج عن انحلال I_2 في محلول KI. يستعمل الأيون I_3^- في معايرة كثير من المواد المختزِلة مثل املاح ثيو

الكبريتات $S_2O_3^{2-}$ وكذلك أملاح الكبريتيت HSO_3^- Sulfites :

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$
$$I_3^- + HSO_3^- + H_2O \longrightarrow 3\,I^- + SO_4^{2-} + 3\,H^+$$

تعرف نهاية أمثال هذه المعايرات من زوال لون محلول النشا الذي يتميز بلون بنفسجي مزرق طالما أنه لا تزال هنالك آثار من اليود لم تُختزَل.

ان العلاقة الحسابية الأساسية في المعايرات الحجمية هي أنه عند نقطة التكافؤ **يتساوى عدد المكافئات الغرامية للمادةالمعايَرة مع عدد المكافئات الغرامية للمادة المعايِرة.**

فاذا كانت المادتان، المعايِرة والمعايَرة، معروفتي الحجم V_1 ، V_2 (مقاستين بالميليلتر) وكانت المادة المعايِرة معروفة النظامية N_1 أصبحت العلاقة الأساسية السابقة بالشكل :

$$\frac{N_1V_1}{1000} = \frac{N_2V_2}{1000}$$

لأن $\frac{NV}{1000}$ تمثل عدد المكافئات الغرامية من المادة ذات النظامية N الموجودة في الحجم V مل. وبالاختصار تأخذ العلاقة السابقة الشكل المعهود.

$$N_1V_1 = N_2V_2 \qquad (1)$$

أما اذا كانت احدى المادتين (المؤكسدة أو المختزلة في هذه الحالة) معرفة بوزنها W (غرام) فان عدد مكافئاتها الغرامية يساوي $\frac{W}{E_g}$ ، حيث E_g الوزن المكافىء لهذه المادة.

تصبح العلاقة الأساسية في هذه الحالة على الشكل :

$$\frac{NV}{1000} = \frac{W}{E_g} \qquad (2)$$

يمكن أن تستخدم هذه العلاقة في حساب نظامية محلول ناتج عن انحلال W غرام من مادة وزنها المكافىء E_g في حجم قدره V ، كما يمكن استخدامها في تعيين وزن مجهول من مادة وزنها المكافىء E_g تُعاير بمحلول معروف النظامية. ويوضح التمرينان التاليان ذلك.

تمرين (4 ـ 8) : ما هي نظامية محلول $KMnO_4$ الناتج عن حل 3,16 غرامًا من هذه المادة في حجم قدره 500 مل من الماء، عندما نستعمل هذه المادة لمعايرة Fe^{2+} في وسط حمضي.

الحل : بما أن MnO_4^- تُختزَل الى Mn^{2+} في الشروط السابقة لذلك فان وزنها المكافىء هو

خمس الوزن الجزيئي أي $\frac{158}{5} = 31,6$ وبالتالي :

$$\frac{3,16}{31,6} = \frac{500 \times N}{1000}$$

وبالتالي : $N = 0,2$

تمرين (4 ـ 9) : لتعيين الحديد في احد الفلزات أخذت عينة منه وزنها 1,00 غ وعولجت بالطريقة المشروحة آنفًا فلزم لمعايرتها 28 مل من محلول برمنغنات 0,5 نظامي. ما هي النسبة المئوية للحديد الصافي في العينة المفحوصة ؟

الحل : بما أن البرمنغنات تؤكسد الحديد الثنائي Fe^{2+} الى Fe^{3+} ، فان الوزن المكافىء للحديد Fe^{2+} هو الوزن الذري للحديد أي 55,85. اذن بتطبيق العلاقة (2) يكون :

$$\frac{0,5 \times 28}{1000} = \frac{W}{55,85} \Longrightarrow W = 0,782 \text{غ}$$

اذن فالنسبة المئوية للحديد الصافي في العينة هي :

$$\frac{0,782}{1,00} \times 100 = 78,2 \%$$

6.4 ـ الكهرباء والكيمياء

تتضمن تفاعلات الاكسدة والاختزال تغيرات في درجة الاكسدة للمواد المتفاعلة. وفي أغلب الأمثلة البسيطة هناك انتقال حقيقي للالكترونات من المادة المختزِلة الى المادة المؤكسِدة. وعندما تشكل هذه الالكترونات المنتقلة تيارًا كهربائيا يُصنَّف التحول الكيميائي الحاصل ضمن نطاق **الكيمياء الكهربائية**.

يمكن تقسيم التفاعلات الكهركيميائية الى نوعين رئيسين : في النوع الأول نجد التفاعلات التي تُنتج تيارًا كهربائيًا (كالتفاعلات الحاصلة في البطاريات). أما النوع الثاني فهو التفاعلات التي تحصل بتأثير تيار كهربائي، وهي تفاعلات الالكتروليز Electrolysis (التحلل الكهربائي)، كتحليل مصهور ملح الطعام كهربائيا للحصول على عنصري الكلور والصوديوم. في النوع الأول من التفاعلات يكون التفاعل **تلقائيا** وتنقص الطاقة الحرة للجملة الكيميائية، وبالتالي تكون هذه الجملة قادرة على اداء عمل كتشغيل محرك مثلا. أما في النوع الثاني من التفاعلات الكهركيميائية فثمة ارغام للتفاعل الكيميائي على الحدوث. فكلوريد الصوديوم لا يتحلل تلقائيا الى العنصرين المؤلفين له، اذ يجب بذل عمل (طاقة) كي يحصل ذلك. ولذلك فان الطاقة الحرة للجملة تزداد في هذا النوع من التفاعلات.

يدعى الترتيب التجريبي أو الجهاز الذي يتم فيه تفاعل كهركيميائي **خلية كهركيميائية**. فإذا كان التفاعل من النوع الأول سميت الخلية غلفانية Galvanic Cell (أو خلية فولطية كما

يسميها البعض). واذا كانت الخلية من النوع الثاني سميت خلية تحلل كهربائي Electrolytic Cell (أو خلية الكتروليتية). وكمبدأ فان أي تفاعل اكسدة واختزال يمكن أن يكون أساسا لخلية كهركيميائية غلفانية أو الكتروليتية. وسنشرح فيما يلي هذين النوعين من الخلايا.

7.4 ـ الخلايا الغلفانية

ان فكرة تلقائية التفاعل بالغة الاهمية في الكيمياء، ويمكن فهمها بمراقبة ما يحدث عندما توضع صفيحة من معدن الزنك في محلول من كبريتات النحاس. فحالما توضع الصفيحة في المحلول الأزرق اللون يلاحظ حدوث تفاعل تلقائي اذ تبدأ الصفيحة بالتلاشي تدريجيا، ويتوضع على الباقي منها معدن النحاس، كما تنتشر بعض الحرارة. ويكون التفاعل الحاصل :

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

ولكن واقع الأمر أن التفاعل يحصل بين ذرات الزنك وأيونات النحاس، كما يتبين من المعادلة الايونية :

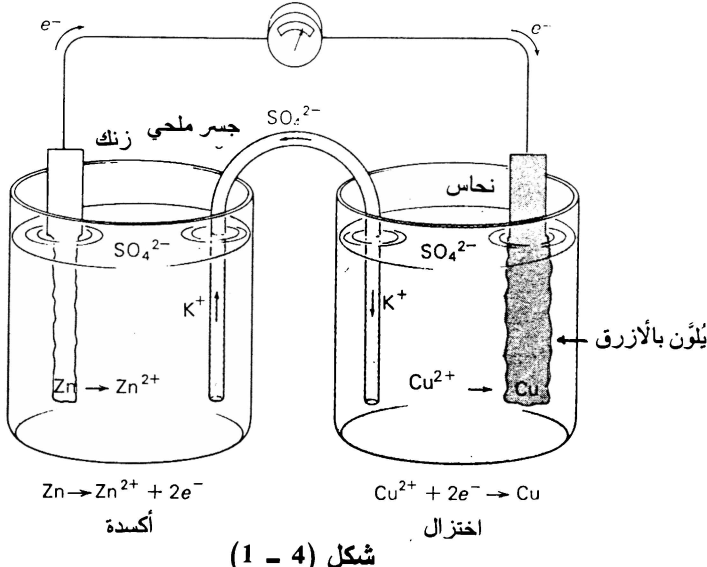
$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

هذا التفاعل يمكن اعتباره مؤلفا من نصفين :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

وبالرغم من أن هذا التفاعل ذو طبيعة كهربائية محضة فانه لا يمكن كشف الالكترونات المتنقلة من الزنك الى ايونات النحاس أو ملاحظتها. فالالكترونات تنتقل مباشرة من الزنك الى أيونات النحاس بمجرد تماس المواد مع بعضها.

يمكن أن يتم التفاعل السابق دون تماس مباشر بين الزنك وأيونات النحاس. وبالفعل فان الجملة المبينة بالشكل (4 ـ 1) تؤدي الى ذات النتيجة السابقة مع فارق أساسي وهو أن الالكترونات تنتقل من الزنك الى أيونات النحاس عن طريق ناقل معدني خارجي. وفي هذه الجملة نجد نصفي التفاعل ممثلين بصورة فعلية. ففي الطرف الأيسر يوجد الزنك بتماس مع محلول أيونات زنك (محلول كبريتات الزنك)، وفي الطرف الأيمن يوجد النحاس بتماس مع ايونات النحاس (محلول كبريتات النحاس). بما أن المحلول الأيوني يجب أن يكون متعادلًا (كهربائيًا) في أي جزء منه، فان التفاعل لا يمكن أن يحصل في الجملة السابقة اذا تراكمت أيونات الزنك في الطرف الأيسر وايونات الكبريتات في الطرف الأيمن. يمكن تحقيق انتقال الأيونات بين الطرفين بواسطة جسر ملحي يُملاء بالكتروليت مناسب لا يتغير تركيبه اثناء العملية. ويمكن أن يكون هذا الالكتروليت K_2SO_4 ، KCl أو NH_4NO_3 أو غيره من الأملاح المتأينة المناسبة.



شكل (4 ـ 1)

مخطط أحد أنواع الخلايا الغلفانية (خلية دانييل)

وهكذا فانه عندما توصل الجملة كما هو مبين تنساب الالكترونات من مسرى Electrode الزنك الى مسرى النحاس، الأمر الذي يؤدي الى انحلال الزنك نتيجة تحوله الى ايونات، والى توضع النحاس على مسرى النحاس. هذا ما يحصل في الجزء الخارجي من الدارة، أما في الجزء الداخلي منها فتنتشر ايونات الكبريتات من جوار مسرى النحاس باتجاه الجسر المحلي، كما تنتشر ايونات الزنك من جوار مسرى الزنك باتجاه الجسر الملحي. أما ايونات البوتاسيوم الموجودة في الجسر الملحي فتتجه نحو مسرى النحاس. وكذلك تتجه ايونات الكبريتات من الجسر الملحي باتجاه مسرى الزنك. وبهذا الشكل تكتمل الدارة. فالالكترونات تتحرك خارج المحلول بين المسريين والايونات تتحرك عبر الجسر الملحي بين النصفين. وتكون النتيجة النهائية تحقيق تفاعل الاكسدة والاختزال السابق، انما ليس عن طريق التماس المباشر بين المواد المتفاعلة (الزنك وايونات النحاس) وانما عن طريق ترتيب معين يؤدي الى توليد تيار كهربائي. وهكذا فان الطاقة الحرارية التي لاحظنا انتشارها عند التفاعل المباشر بين المواد تحولت، بمعظمها، الى الطاقة كهربائية.

تدعى الخلية السابقة خلية دانييل Daniell Cell ، وهي خلية نموذجية لهذا النوع من الخلايا الكهربائية التي تدعى **الخلايا الغلفانية** أو **الخلايا الفولطية* Voltaic Cell**.

* كان لويجي غلفاني Luigi Galvani استاذا للطب في جامعة بولونيا في ايطاليا عندما اكتشف هذا النوع من الكهرباء صدفة عام 1786 اثناء تجاربه حول فعل الكهرباء على عضلات الضفادع. وقد كانت الكهرباء في ذلك الوقت تُولَّد عن طريق الاحتكاك. فاثناء تجاربه ارتعش الضفدع عندما لامس طرفاه معدنين مختلفين في دارة مكتملة بالصدفة. وظن غلفاني أن مرد ذلك كهربائية حيوانية ولكن اليساندرو فولطا، استاذ الفيزياء في جامعة بافيا لم يقتنع بهذا التفسير وعزى ظهور الكهرباء الى المعدنين المختلفين. وبالفعل استطاع فولطا عام 1796 أن يصنع بطارية من هذا النوع من صفين من صفائح متناوية من الفضة والزنك توجد بينهما قطع من القماش مبللة بمحلول ملحي.

يلعب الجسر الملحي في الجملة السابقة دورا هاما، فبالاضافة الى أنه يكمل الدارة الكهربائية فهو يمنع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة. فايونات النحاس يجب أن تبقى بعيدة عن الزنك.

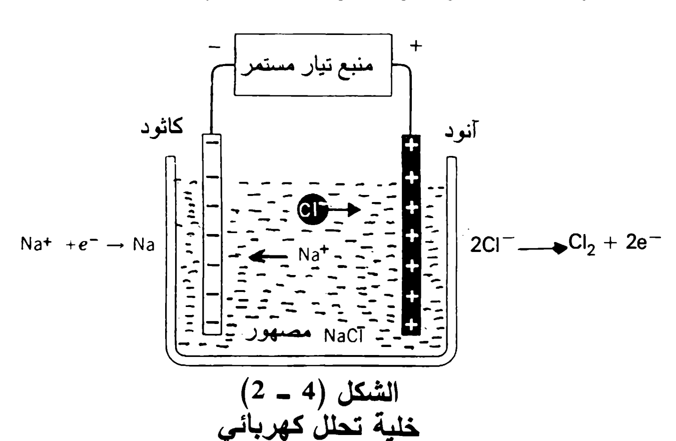
والنتيجة الهامة في هذا الخصوص أن الخلية الغلفانية **منبع للتيار الكهربائي يجري فيه التفاعل بصورة تلقائية ذاتية وتتحول فيه الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية**. وهذا التفاعل ممكن من الناحية الثرموديناميكية لأنه يترافق مع نقص في الطاقة الحرة.

يدعى السطح الذي تجري عليه عملية الاكسدة أو الاختزال **مسرى (قطب Electrode**
ويدعى المسرى الذي تجري عنده **عملية الاكسدة آنود Anode** ، والمسرى الذي تجري عنده **عملية الاختزال كاثود Cathode**.

وهكذا فان مسرى النحاس في خلية دانييل هو الكاثود ومسرى الزنك هو الآنود. وتشكل خلية دانييل بهذا الشكل منبعا كهربائيا قطبه الموجب هو النحاس وقطبه السالب الزنك.

8.4 ـ الخلايا الالكتروليتية (خلايا التحلل الكهربائي)

عندما يمر تيار كهربائي خلال مركب ايوني مصهور أو خلال محلول يحوي ايونات (الكتروليت) فان تفاعلا كيميائيا يحصل تتحلل فيه المادة كهربائيا. نطلق على ذلك تفاعل التحلل الكهربائي Electrolysis وتدعى الخلية التي تحصل فيها العملية خلية تحلل كهربائي. وفي هذا الوسط تتحرك الايونات بحرية بحيث تكون واسطة نقل التيار الكهربائي داخل الخلية (الشكل 4 ـ 2). فعندما يمر التيار الكهربائي يبدأ التفاعل الكهركيميائي بالحصول **وتحدث الاكسدة هنا أيضا عند الآنود، والاختزال عند الكاثود.**



الشكل (4 ـ 2)
خلية تحلل كهربائي

ففي حالة مصهور كلوريد الصوديوم يسحب المنبع الكهربائي الالكترونات من ايونات الكلوريد ويضخها عبر الدارة الخارجية الى المسرى السالب حيث تُختزَل ايونات الصوديوم :

(كاثود) $Na_{(l)}^{+} + e^{-} \longrightarrow Na_{(l)}$

(آنود) $2\,Cl_{(l)}^{-} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^{-}$

فحركة الالكترونات تقتصر على الدارة الخارجية، أما في الصهارة فالتيار الكهربائي هو حركة الايونات نحو المساري. وهكذا فان التيار الكهربائي في الدارة الخارجية نتيجةُ لتفاعل الاكسدة ـ اختزال الحاصل على المساري في خلية التحلل الكهربائي، ويُمثَّل التفاعل الاجمالي الحاصل بالمعادلة :

$$2\,Na_{(l)}^{+} + 2\,Cl^{-} \xrightarrow{\text{تحلل كهربائي}} 2\,Na_{(l)} + Cl_{2(g)}$$

فالملح مادة ثابتة ولا يتحللْ من تلقاء نفسه بل يحتاج الى قوة محركة هي الكهرباء كي يتحلل الى عنصرية ويتحقق التفاعل السابق.

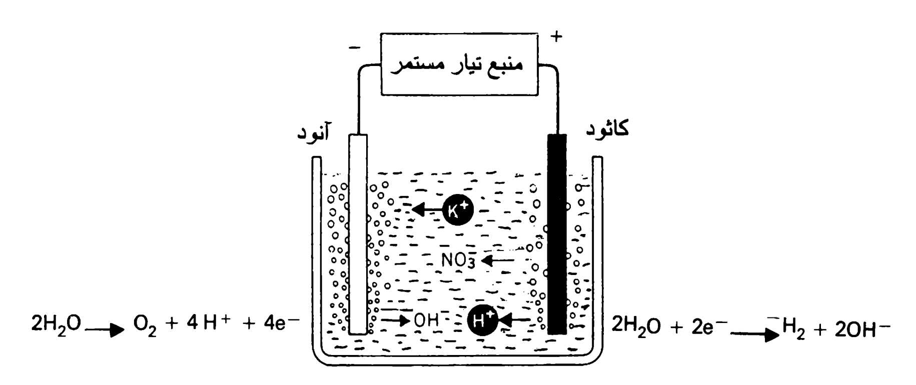
لنفحص الآن بعض حالات التحلل الكهربائي الأخرى التي تجري في محاليل مائية. من الصعب هنا التنبؤ عن نواتج التحلل لان الماء هنا ايضا يمكن أن يتأكسد أو يُختزل. فعندما تحوي الخلية محلولا مائيا من نيترات البوتاسيوم KNO_3 وجد أن نواتج التحلل هي الأوكسيجين والهيدروجين. فعند الكاثود يُختزل الماء :

$$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- + \longrightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)} \qquad \text{(كاثود)}$$

وعند الآنود يتأكسد الماء :

$$2\,H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad \text{(آنود)}$$

واذا وضع أحد مشعرات الحمض ـ قاعدة المعروفة في المحلول فان تغيرًا لونيًا يحصل مما يبين أن هذا المحلول أصبح قاعديا حول الكاثود وحمضيا حول الآنود، كما ينطلق الهيدروجين حول الأول والاوكسيجين حول الثاني (الشكل 4 ـ 3).



الشكل (4 ـ 3)

التحلل الكهربائي لمحلول مائي من نيترات البوتاسيوم

اذا ضوعفت معادلة التفاعل حول الكاثود، ثم جمع الناتج مع معادلة التفاعل حول الآنود نحصل على التفاعل الاجمالي التالي (بعد حذف الالكترونات من الطرفين) :

$$6\,H_2O_{(l)} \longrightarrow 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,OH^-_{(aq)}$$

واذ خض المحلول الناتج، أي مزجت محتوياته، اتحدت ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل وأصبح التفاعل الصافي الحاصل :

$$2\,H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{تحليل كهربائي}} 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

يحق لنا التساؤل هنا عن دور نيترات البوتاسيوم في عملية التحلل الكهربائي السابقة. أولا تجدر الاشارة في هذا الصدد الى أنه لا يحصل أي تفاعل تحلل اذا كان المحلول خاليا من هذه المادة، أي إذا حاولنا اجراء العملية على الماء المقطر النقي. ان وجود هذه المادة (أو أي الكتروليت آخر) ضروري لتحقيق **التعادل الكهربائي** بجوار المساري. فلولا هذه المادة ستتراكم أيونات H^+ بجوار الآنود دون أن يوجد ما يقابلها من ايونات سالبة، ويحصل مثل ذلك حول الكاثود حيث ستتراكم ايونات OH^- دون أن يوجد ما يقابلها من ايونات موجبة. أما عندما يحوي المحلول KNO_3 فان ايونات K^+ تتحرك نحو الكاثود حيث تمتزج بايونات OH^- حال تكونها، وكذلك تتحرك ايونات NO_3^- نحو الآنود وتمتزج بايونات H^+ حال تكونها. وبهذا الشكل تحوي أي منطقة في المحلول، مهما كانت صغيرة، ذات العدد من الايونات الموجبة والسالبة. وبالاضافة الى ذلك فان حركة ايونات K^+ و NO_3^- في المحلول جزء أساسي من الدارة الكهربائية لعملية التحلل الكهربائي.

تبرز هنا نقطة بالغة الأهمية. فعند الكاثود يُختزل الماء وليس ايونات K^+، وعند الآنود يتأكسد الماء أيضا وليس ايونات NO_3^-. من الواضح اذن، كما تبين التجربة، أن اختزال الماء أسهل من اختزال ايونات K^+ ، كما أن اكسدة الماء اسهل من اكسدة ايونات NO_3^-. وبالرغم من أن سبب ذلك سيُوضَّح في جزء تال من هذا الفصل، الا أنه لا يجب الاستنتاج بأن ذات الامر سيحصل لو كان المحلول يحوي مادة أخرى غير KNO_3. فقد وجد تجريبا انه في حالة محلول يحوي $CuBr_2$ تُختزل ايونات Cu^{2+} عند الكاثود ويتوضع معدن النحاس بالنتيجة حول هذا المسرى. كما أن المحلول حول الآنود يصبح أحمر بنيًا نتيجة تأكسد ايونات البروميد :

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \qquad \text{(كاثود)}$$

$$2Br_{(aq)}^- \longrightarrow Br_{2(aq)} + 2e^- \qquad \text{(آنود)}$$

ويكون تفاعل التحلل النهائي :

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2Br_{(aq)}^- \xrightarrow{\text{تحلل كهربائي}} Cu_{(s)} + Br_{2(aq)}$$

ويدل هذا التفاعل على أن اختزال ايونات Cu^{2+} أسهل من اختزال الماء، كما أن اكسدة ايونات البروميد أسهل من اكسدة الماء.

ان سلوك ايون معين في عملية التحلل الكهربائي هو ذاته بغض النظر عن مصدر هذا الايون. فمحاليل $CuCl_2$ ، $Cu(NO_3)_2$ ، $CuSO_4$ وغيرها من محاليل النحاس الثنائي تؤدي الى توضع معدن النحاس عند الكاثود عند تحللها كهربائيا. وكذلك فان محاليل KBr ، $NaBr$ ، $CaBr_2$ وغيرها من أملاح البروميد تعطي البروم عند الآنود عند التحلل الكهربائي لأملاحها المائية.

9.4 ـ طريقة تمثيل الخلايا الكهر كيميائية

يمكن وصف أو تمثيل أي خلية كهركيميائية دون الحاجة الى رسم صورتها الفعلية. فخلية دانييل الموضحة بالشكل (4 ـ 1) يمكن تمثيلها على النحو التالي :

$$Zn \mid ZnSO_4(M_1) \parallel CuSO_4(M_2) \mid Cu$$

في هذا التمثيل يوضع الأنود دوما في الجهة اليسرى، والكاثود في الجهة اليمنى، سواء كانت الخلية غلفانية أو الكتروليتية. أما الخط العمودي فيمثل حدود كل طور في الخلية. وبما أن كمون (جهد) الخلية Potential يتوقف على تراكيز المواد الداخلة في كل نصف تفاعل والموجودة بجوار المسرى لذلك يجب بيان تراكيز هذه المواد في تمثيل الخلية. وهكذا فان M_1 هي تركيز $ZnSo_4$ في نصف الخلية الأنودي، و M_2 هي تركيز $CuSO_4$ في نصف الخلية الكاثودي. ويشير الخطان المتوازيان في التمثيل السابق الى وجود جسر ملحي بين نصفي الخلية. أما اذا اتصل النصفان عبر سدادة مسامية أو حاجز مسامي فيكتفي بخط واحد. وفي هذه الحالة ينشأ فرق كمون اضافي بين نصفي الخلية يدعى كمون وصل السائل Liquid Junction Potential . وهذا الفارق في الكمون يقترب من الصفر في حال الجسر الملحي الحاوي على محلول مشبع من أحد الالكتروليتات القوية مثل KCl ، NH_4NO_3 وغيرها.

تجدر الاشارة مرة ثانية في هذا الصدد الى أن الكاثود هو المسرى الذي تجري عنده أو عليه عملية الاختزال **سواءً كانت الخلية غلفانية أو الكتروليتية**. وكذلك الأمر بالنسبة للأنود الذي هو المسرى الذي تجري عنده أو عليه عملية الأكسدة.

10.4 ـ العلاقات الكمية في التحلل الكهربائي

يعود الفضل في الابحاث الأساسية الأولى في الكيمياء الكهربائية الى العالم البريطاني مايكل فارادي (1791 ـ 1867). فهو الذي اكتشف حادثة التحلل الكهربائي وهو أول من استعمل كلمات الأنود والكاثود والالكترود (المسرى) والالكتروليت. وفي عام 1833 اكتشف فارادي أيضا أن **كمية التحول الكيميائي الحاصل في حادثة التحلل الكهربائي (وزن العنصر المتحرر على أحد المسريين) تتناسب طردا مع كمية الكهرباء المارة في الدارة.** كما اكتشف فارادي أيضا أن هذا الوزن يتناسب طردا مع الوزن الذري للعنصر مقسوما على عدد صحيح. وبالطبع فان فارادي لم يكن يعرف في ذلك الوقت لا نصف التفاعل ولا الالكترون. ولكن ابحاثه في الكيمياء الكهربائية، وخصوصا العلاقة الكمية السابقة، أظهرت لأول مرة أن الكهرباء يمكن أن يسبب تفاعلا كيماويا، وبالتالي فان الذرة قد تكون ذات طبيعة كهربائية. كما ألمحت هذه الأبحاث ايضا الى أن الكهرباء ليست من طبيعة مستمرة بل متقطعة، بدليل وجود أعداد صحيحة في قانون فارادي. وبمعنى آخر فان ابحاث فارادي وضعت الأساس لتطورات أساسية في الفيزياء والكيمياء، وأدت في النهاية الى اكتشاف كثير من الأمور وساعدت على فهم امور أخرى. ومن أهم هذه الامور اكتشاف الالكترون في نهاية القرن التاسع عشر على يد العالم طومسون وتعيين شحنته فيما بعد على يد العالم ميليكان عام 1909.

وهكذا فان توضع مول من الفضة (ذرة غرامية) يحتاج الى مول من الالكترونات لأن كل ايون فضة يحتاج الى الكترون واحد كي يترسب على الكاثود :

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$$

أما توضع مول من النحاس فيحتاج الى مولين من الالكترونات لأن أيون النحاس الثنائي Cu^{2+} يحمل شحنة موجبة مضاعفة :

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$$

وتخليدا للعالم فارادي فقد **اصطلح على أن الشحنة التي يحملها مول من الالكترونات تساوي فارادي واحد**، أي أن :

فارادي = مول من الالكترونات = عدد افوغادرو من الالكترونات.

وبما أن شحنة الالكترون تساوي $1,602 \times 10^{-19}$ كولون Coulomb لذلك فان الشحنة الكهربائية التي يمثلها الفارادي تساوي :

$1,602 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} = 9,65 \times 10^{4}$ كولون

بما أن توضع مول من معدن ما على الكاثود يتطلب فارادي واحد من الكهرباء أو أحد مضاعفاته الصحيحة فان ذلك يقود الى حقيقة مسلم بها الآن ألا وهي وجود وحدة طبيعية للشحنة الكهربائية هي شحنة الالكترون. فمول الفضة (عدد أفوغادرو من ذرات الفضة) يحتاج الى فارادي واحد من الالكترونات (عدد أفوغادرو من الالكترونات). أي أن كل ايون فضة يحتاج الى الكترون واحد كي يتحول الى ذرة فضة ويتوضع على الكاثود. وهكذا يظهر بوضوح أن وحدة الشحنة الكهربائية هي شحنة الفارادي مقسومة على عدد افوغادرو، وأن أي ذرة معدنية تحتاج كي تتوضع على الكاثود الى وحدة الشحنة هذه أو أحد مضاعفاتها. ولو كان ثمة شحنة كهربائية أصغر من شحنة الالكترون لوجد الانسان تجريبيا أن مولا واحدا من احد العناصر يحتاج كي يتحرر حول أحد المسريين الى جزء من الفارادي. وحتى الآن لم يحصل ذلك. **وهكذا فان تجارب فارادي في التحلل الكهربائي كانت أول دليل على أن الكهرباء، كالمادة، تتألف من وحدات صغيرة لا يمكن تقسيمها. فكما أن الذرة أصغر وحدة للعنصر تحمل صفاته الفيزيائية والكيميائية، كذلك فان الالكترون أصغر شحنة كهربائية.** وبما أن كمية الكهرباء (مقدرة بالكولون) المارة في دارة تساوي شدة التيار (بالأمبير) مضروبة بالزمن (ثانية) فانه يمكن التوصل بسهولة الى العلاقة المعروفة التالية :

$$W = \frac{i \times t}{96500} \times \frac{M}{E}$$

W : وزن العنصر المتحرر مقدرا بالغرام.

i : شدة التيار الكهربائي المار في الدارة مقدرًا بالأمبير (اذا كانت العملية تجري بتيار ثابت).

t : زمن عملية التحلل الكهربائي مقدرا بالثانية.
M : الوزن الذري للعنصر المتحرر على المسرى.
E : عدد صحيح هو عادة تكافؤ العنصر المتحرر على المسرى. ويمكن معرفة هذا العدد بدقة من معادلة نصف التفاعل الحاصل على المسرى.

تمرين (4 ـ 10) : أجريت عملية تحلل كهربائي لمحلول مائي من نيترات الذهب $Au(NO_3)_3$ بواسطة تيار شدته 0,5 أمبير فتوضع 1,20 غ من الذهب على الكاثود. أما على المسرى الآخر فقد انطلق غاز الأوكسيجين. ما هوعدد مولات الاوكسيجين المنطلق وعدد الكولونات المارة في الدارة وزمن عملية التحلل ؟ (الوزن الذري للذهب : 197).

الحل : عدد مولات الذهب المتوضعة على الكاثود :

بما أن
$$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$$

لذلك فان توضع مول من الذهب على الكاثود يتطلب 3 فارادي أي 3 × 96500 كولون. أي

أن عدد الكولونات المارة في الدارة يساوي $\frac{1,20}{197} \times 3 \times 96500$ كولون أي 1760 كولون.

بما أن تحرر مول أوكسيجين جزيئي (O_2) يتطلب مرور فارادي :

$$2\,H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4\,H^+ + 4e^-$$

لذلك فان مرور $\frac{3 \times 1,2}{197}$ فارادي يؤدي الى انطلاق $\frac{3 \times 1,2}{197 \times 4}$ مول من الأوكسيجين أي

0,00457 مول منه. أما زمن العملية فهو 3520 ثانية أي 58,8 دقيقة :

$$\text{الزمن} = \frac{\text{كمية الكهرباء}}{\text{شدة التيار}} = \frac{1760}{0,5} = 3520$$ ثانية.

11.4 ـ كمون الاختزال المعياري وكمون الخلية

يتبين من خلية دانييل الموضحة في الشكل (4 ـ 1) أن الالكترونات تسري في الدارة الخارجية من الزنك الى النحاس. والسؤال المهم الذي يتبادر الى الذهن في هذا المجال : لماذا تنساب الالكترونات بهذا الاتجاه وليس بالاتجاه الآخر ؟ من وجهة النظر الثرموديناميكية يمكن الاجابة على هذا التساؤل بالقول بأن اتجاه الالكترونات من الزنك الى النحاس في الدارة الخارجية يؤدي الى التفاعل :

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

الذي يؤدي بدوره الى نقص في الطاقة الحرة للجملة. أما من وجهة النظر الكيميائية البحتة فيمكن القول بأن ميل الزنك للتخلي عن الكتروناته أشد من ميل النحاس للتخلي عن الكتروناته (أي أن الزنك مُختزِل أقوى) وهذا بالطبع راجع الى عوامل كيميائية تتعلق بالبنية الالكترونية للعنصر وحجم ذرته وغير ذلك من عوامل تخرج عن موضوع بحثنا الآن. وبمعنى آخر لدينا هنا نصفا تفاعل يتنافسان على الحدوث :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$$
$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$$

وأحدهما فقط يجب أن يحدث بالاتجاه المكتوب، بينما يجب أن يحصل الآخر، بالضرورة بالاتجاه المعاكس. والذي يتغلب في هذه الحالة هو نصف التفاعل الأول مُكرِهًا الثاني على الحدوث بالاتجاه المعاكس.

تشبه هذه الحالة رياضة ثني الذراع. فكل من المتنافسين يحاول ثني ذراع الشخص الآخر. فاذا كان أحمد أقوى عودا من عبد الله، الذي هو أقوى بدوره من عدنان، فان عبد الله يستطيع أن يثني ذراع عدنان، ولكن يد عبد الله ستكون هي الدنيا اذا تبارى مع أحمد. وبمعنى آخر فان القوة أمر نسبي. وبالفعل فانه لا يمكن في مختلف الالعاب الرياضية معرفة قوة شخص أو فريق إلا عندما يتنافس ويلعب مع شخص أو فريق آخر.

كذلك الأمر في الكيمياء : فميل ايون معين لأخذ الالكترونات (أو ميل العنصر للتخلي عنها) أمر نسبي ولا يمكن معرفته الا بالمقارنة مع عنصر آخر. وما الخلية الغلفانية سوى ترتيب معين يمكن بواسطته مقارنة الميل للحدوث بين نصف تفاعل وآخر. وكمون الخلية الغلفانية مقياس للفرق بين هذين الميلين. أي أنه مقياس للفرق بين كمون (جهد) الاختزال لنصف التفاعل الأول وكمون الاختزال لنصف التفاعل الثاني. وعندما يقاس كمون الاختزال في شروط قياسية (درجة الحرارة 25° م وضغط جوي واحد وتراكيز كل منها مول/لتر) فانه يدعي عندئذ **كمون الاختزال المعياري Standard Reduction Potential**. وعندما يوصل نصفا خلية مع بعضهما فان النصف ذا كمون الاختزال الاكبر (أي الذي تميل ايوناته اكثر لاكتساب الالكترونات) سيأخذ الالكترونات من النصف الثاني الذي سيكون مكرها على اعطاء هذه الالكترونات. أي أنه عندما يجمع النصفان فإن النصف الأول سيكون المؤكسِد والنصف الثاني سيكون المختزل.

وهكذا، اذا كانت كل المواد موجودة في الشروط المعيارية فإن كمون الخلية المعياري يساوي كمون الاختزال المعياري للمادة المؤكسدة مطروحًا منه كمون الاختزال المعياري للمادة المختزلة.

مثال ذلك خلية الفضة ـ نحاس. فمن معادلة التفاعل :

$$2\,Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

يمكن أن نستنتج أن ايون الفضة يُختزَل الى فضة وأن النحاس يتأكسد الى ايون نحاس (II). وبمقارنة نصفي التفاعل :

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag$$
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$$

يمكن الاستنتاج بسهولة أن ميل ايونات الفضة كي تُختزل (لاكتساب الالكترونات) أشد من ميل ايونات النحاس. وبمعنى آخر فان نصف التفاعل الأول يجري كما هو مكتوب، بينما يجري النصف الثاني بالاتجاه المعاكس. وهكذا فان كمون الاختزال المعياري لايون الفضة $E^{o}_{Ag^{+}}$ اكبر من كمون الاختزال المعياري لايون النحاس $E^{o}\ Cu^{2+}$. واذ عرفنا هذين الكمونين فمن الممكن حساب كمون الخلية بطرح كمون الاختزال الأصغر من كمون الاختزال الاكبر :

$$E^{o}_{\text{خلية}} = E^{o}_{Ag^{+}} - E^{o}_{Cu^{2+}}$$

وقد وجد تجريبيا أن كمون هذه الخلية في الشروط المعيارية يساوي 0,46 فولط.

وبالمقارنة مع رياضة ثني الذراع فانه لا يمكن، مع الاسف، قياس كمون نصف خلية معزول، أي لوحده. وكل ما يمكن قياسه هو فرق الكمون الحاصل عندما يوصل نصفا خلية مع بعضهما البعض. لذلك فمن الضروري لقياس كمون الاختزال لنصف خلية معين ان نقارنه مع كمون نصف خلية مَرجع Reference يُتخذ أساسا للمقارنة. **وقد اتفق على اعتبار مسرى الهيدروجين ذلك المَرجع**، أي أساس المقارنة. وكما يبين الشكل (4 ـ 4) فان هذا المسرى المرجع عبارة عن هيدروجين غازي، تحت ضغط جو واحد، يُقرقَر حول مسرى بلاتين مغطي بطبقة مسامية من البلاتين ومغموس في محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه مول/لتر ودرجة حرارته 25° م. وبالطبع فان البلاتين يعمل هنا كوسيط (كحفّاز) Catalyst لتفاعل المسرى :

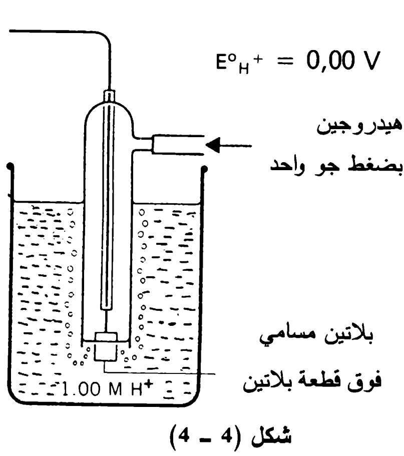
$$2\,H^{+}_{(aq,\ 1\,M)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g,\ 1\,atm)}$$

الذي يعتبرُ كمون اختزاله، اصطلاحا، مساويا الصفر في الشروط المعيارية، أي :

$$E^{o}_{(H^{+})} = 0{,}00\ \text{volt}$$

يدل السهمان المتعاكسان في تفاعل نصف الخلية السابق على ان نصف التفاعل المشار اليه عكوس ويمكن أن يسير في أي من الاتجاهين تبعا لنصف التفاعل الآخر المرافق له.

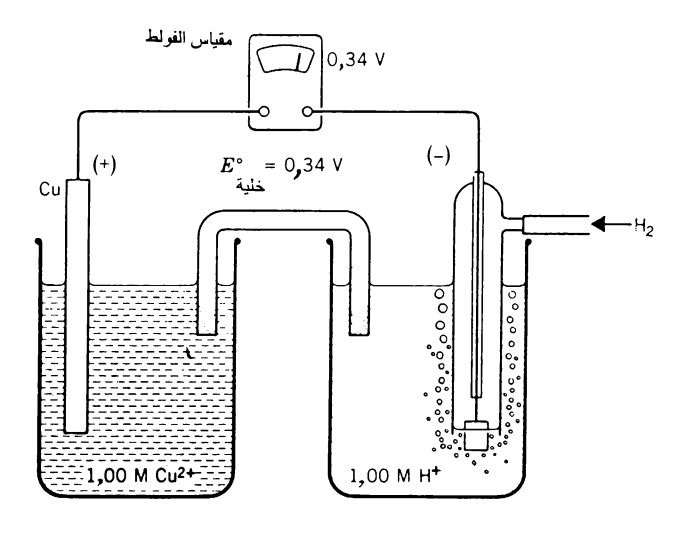
فعندما يوصل نصف خلية الهيدروجين مع نصف خلية النحاس نجد **تجريبيا** أن مسرى النحاس هو القطب الموجب للخلية الناتجة وأن مسرى الهيدروجين، بالتالي، هو القطب السالب. وبمعنى آخر فان الالكترونات تذهب من نصف خلية الهيدروجين الى نصف خلية النحاس (شكل 4 ـ 5). أي أن التفاعلين الحاصلين على



شكل (4 ـ 4)
مسرى الهيدروجين المعياري

المسريين هما :

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu$$



شكل (4 ـ 5)
خلية النحاس ـ هيدروجين

وتفاعل الخلية الحاصل هو :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + H_{2\,(g)} \longrightarrow Cu_{(s)} + 2H^+_{(aq)}$$

فالمؤكسِد هنا هو $Cu^{2+}_{(ag)}$ والمُختزِل هو $H_{2(g)}$. وبما أن كمون الخلية هو كمون نصف الخلية المؤكسد ناقصا كمون نصف الخلية المختزل لذلك :

$$E^o_{\text{خلية}} = E^oCu^{2+} - E^o H^+$$

وقد وجد تجريبيا أن كمون الخلية هذا، مقاسا في الشروط المعيارية لكل مكونات الخلية، يساوي 0,34 فولط. نستنتج اذن ما يلي :

$$0{,}34 = E^oCu^{2+} - 0{,}00$$

يجب الانتباه هنا إلى أن المعادلة السابقة (وكل مثيلاتها) تُقرأ من اليسار الى اليمين.

وهكذا فان كمون مسرى اختزال Cu^{2+} المعياري، بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين المعياري، يساوي 0,34 فولط.

لنعتبر الآن خلية غلفانية أخرى مكونة من الزنك والهيدروجين. وجد **تجريبيا في هذه الحالة أن القطب الموجب لهذه الخلية هو الهيدروجين، وأن القطب السالب هو الزنك. وبمعنى آخر فان الالكترونات تسري في الدارة الخارجية من الزنك الى الهيدروجين (الزنك مُختزِل أقوى من الهيدروجين). وهذا يعني أن نصفي التفاعل الحاصلين هما :**

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$
$$2\,H_{(aq)}{}^{+} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$$

وأن تفاعل الخلية الاجمالي هو :

$$Zn_{(s)} + 2\,H^{+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

وقد وجد تجريبيا أن كمون الخلية هذه، مقاسا في الشروط المعيارية، يساوي 0,76 فولط.

بما أن كمون الخلية يعطى دوما بالعلاقة :

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{آنود}}$$

وبما أن مسرى الهيدروجين هنا هو الكاثود لأنه المسرى الذي تجري عنده عملية الاختزال لذلك :

$$0,76 = 0,00 - E^{o}_{Zn^{2+}}$$

وبالتالي :

$$E^{o}_{Zn^{2+}} = -0,76 \text{ volt}$$

وهكذا فان كمون مسرى الزنك سالب لأن ميل ايون الزنك للالكترونات أقل من ميل ايونات الهيدروجين لها.

بهذه الطريقة يمكن قياس كمونات الاختزال المعيارية للكثير من انصاف التفاعلات، وكل ذلك بالطبع بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين المعياري. ويعطي الجدول (4 ـ 1) قيم كمونات الاختزال المعيارية للعديد من انصاف التفاعلات الهامة، مرتبة بصورة تنازلية بحيث أن أنصاف التفاعلات الموجودة في أعلى الجدول ذات كمون اختزال كبير، بينما تلك الموجودة في اسفل الجدول ذات كمون اختزال صغير. وبمعنى آخر فان الفلور أشد العناصر ميلا للالكترونات أي أنه المؤكسد الأقوى، أما ايون الليثيوم فهو أضعف المؤكسدات *. يمكن أيضا الاستنتاج بأن الليثيوم هو المختزِل الأقوى بينما ايون الفلور أضعف المواد المختزِلة، أي أنه لا يميل أبدا للتخلي عن ألكترونه. وبالطبع تتفق هذه النتائج مع الحقائق الكيميائية المعروفة.

---

* يُعرَّف هذا الجدول ما يُطلق عليه عادة اسم « سلسلة الازاحة » Replacement Series لأننا نستطيع بواسطته معرفة العنصر الذي يزيح عنصرا آخر من أملاحه. وكذلك يطلق على هذا الجدول ايضا اسم السلسلة الكهركيميائية Electrochemical Series أو سلسلة القوة المحركة الكهربائية Emf Series. وفي نهاية الكتاب جدول أكثر شمولا يضم عددا أكبر من كمونات الاختزال المعيارية لانصاف تفاعلات لم ترد في هذا الجدول.

تمرين (4 ـ 11) : يبلغ الكمون المعياري لخلية الفضة ـ نحاس السابق ذكرها 0,46 فولط وكما تبين مما سبق أيضا فان $E^{o}_{Cu^{2+}} = 0,34\ V$. المطلوب حساب $E^{o}_{Ag^{+}}$.

الحل : ان تفاعل الخلية الحاصل هو :

$$2\,Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2\,Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

وبالتالي فان المادة المؤكسِدة هي $Ag^{+}_{(aq)}$ ، والمختزِلة هي $Cu_{(s)}$ ، وبما أن :

كمون الخلية = كمون المادة المؤكسدة − كمون المادة المختزلة

أي : $E^{o}_{خلية} = E^{o}_{Ag^{+}} - E^{o}_{Cu^{2+}}$

لذلك : $0,46 = E^{o}_{Ag^{+}} - 0,34$

ومنه : $E^{o}_{Ag^{+}} = 0,80\ Volt$

يختلف كمون اختزال المسرى تبعا للشروط التي يوجد فيها. فاذا كانت هذه الشروط معيارية من حيث الحرارة والضغط والتراكيز (كما هو الحال في الجدول السابق) كان كمون الاختزال معياريا. أما في شروط مغايرة كأن يكون النحاس مغموسا في محلول من ايوناته تركيزها 0,5 مول/لتر مثلا فان قيمة كمون الاختزال تتغير. وسنرى في فقرة مقبلة، بواسطة معادلة نرنست (Nernst)، كيف يمكن حساب كمون الاختزال في هذه الحالة.

Half-Reaction نصف التفاعل	$E°$ (volts)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.69
$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O$	+1.63
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.49
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.46
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O$	+1.44
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.42
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$NiO_2(s) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$	+0.49
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O$	+0.17
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0.36
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.41
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.76
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.76
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.92
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.05

الجدول (4 ـ 1)

كمونات الاختزال (جهود الأقطاب) المعيارية لبعض انصاف التفاعلات مقاسة في الدرجة 25° م

12.4 ـ فائدة كمونات الاختزال في التنبؤ عن اتجاه تفاعل الاكسدة ـ اختزال

اذا تذكرنا أن نصف التفاعل ذا كمون الاختزال الأكبر يحدث دوما كاختزال (وأن النصف الثاني يحدث بالتالي كأكسدة) فان ذلك يسمح لنا بالتنبؤ عن اتجاه تفاعل الاكسدة اختزال، وكذلك يسمح بحساب كمون الخلية الناتجة. وهذان الأمران مهمان سواء جرى التفاعل في خلية غلفانية أو عن طريق التماس المباشر بين المواد المتفاعلة. وتبين الأمثلة التالية ذلك.

تمرين (4 ـ 12) : لدينا خلية غلفانية مؤلفة من مسريين، أحدهما رصاص والثاني ثنائي أوكسيد الرصاص PbO_2 ، وكذلك من الكتروليت هو حمض الكبريت (VI). نصفا التفاعل الحاصلان على المسريين هما :

$$PbO_{2\,(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + SO_{4\,(aq)}^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O$$
$$PbSO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_{4\,(aq)}^{2-}$$

الكمون المعياري لنصف التفاعل الأول $E^o = 1,69\ V$ ، والكمون المعياري للنصف الثاني $E^o = 0,36\ V$.

ما هو تفاعل الخلية الحاصل وما هو الكمون المعياري لهذه الخلية ؟

الحل : بما أن نصف التفاعل ذا كمون الاختزال الاكبر سيحدث كاختزال لذلك فان نصف التفاعل الأول سيجري بالجهة التي كتب بها. وبالتالي فان نصف التفاعل الثاني سيجري بالاتجاه المعاكس، أي :

$$PbO_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O \qquad \text{(إختزال)}$$
$$Pb_{(s)} + SO_{4\,(aq)}^{2-} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^- \qquad \text{(أكسدة)}$$

وبجمع هذين النصفين نحصل على تفاعل الخلية :

$$PbO_{2(s)} + 4\,H_{(aq)}^+ + Pb_{(s)} + 2\,SO_{4\,(aq)}^{2-} \longrightarrow 2\,PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O$$

وبالمناسبة، فان هذه الخلية هي بطارية الرصاص المشهورة المستعملة كمصدر للتيار الكهربائي في السيارة. أما كمون هذه الخلية المعياري فيحسب وفق القاعة :

كمون الخلية = كمون اختزال المادة المؤكسدة − كمون اختزال المادة المختزلة

$$E^o_{\text{خلية}} = 1,69 - (-0,36) = 2,05\ V$$

والتفاعل السابق هو الذي يحصل في البطارية عندما تتفرغ أي عندما تعطي تيارا كهربائيا.

مثال (4 ـ 13) : ما هو تفاعل الخلية والكمون المعياري للخلية الغلفانية القائمة على نصفي التفاعلين :

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Al_{(s)} \qquad E^o_{Al^{3+}} = -1,66\ V$$
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \qquad E^o_{Cu^{2+}} = 0,34\ V$$

أيُّ نصف تفاعل هو الآنود ؟

الحل : هنا أيضا كمون الاختزال الاكبر هو المسيطر، أي أن نصف التفاعل الثاني سيحدث في الاتجاه المبين، أما نصف التفاعل الأول فإنه سيحصل في الاتجاه المعاكس :

(اختزال) $3[Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}]$

(أكسدة) $2[Al_{(s)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-]$

وقد ضرب النصف الأول بـ 3 والثاني بـ 2 كي تُحْذَفِ الالكترونات من تفاعل الخلية الاجمالي :

$$3\,Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Al_{(s)} \longrightarrow 3\,Cu_{(s)} + 2\,Al^{3+}_{(aq)}$$

آنود هذه الخلية هو الالمنيوم لأن عملية الاكسدة تجري عليه. أما كمون الخلية فيحسب بالطريقة السابقة ذاتها :

$$E^o_{\text{خلية}} = E^o_{Cu^{2+}} - E^o_{Al^{3+}} = 0,34 - (-1,66) = 2,00\ V$$

مثال (4 ـ 14) : ما هو التفاعل التلقائي الحاصل عند اضافة Cl_2 و Br_2 الى محلول يحوي Cl^- و Br^- ؟

الحل : ثمة اختزالان ممكنان في هذه الحالة :

$$Cl_{2\,(g)} + 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^-_{(aq)}$$
$$Br_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2\,Br^-_{(aq)}$$

وبالرجوع الى الجدول (4 ـ 1) يلاحظ أن كمون اختزال Cl_2(1,36 فولط) اكبر من كمون اختزال Br_2(1,07 فولط). وهذا يعني أن الذي سيُختزَل هو Cl_2 ، أي أن نصفي التفاعل الحاصلين هما :

$$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^-_{(aq)}$$
$$2\,Br^-_{(aq)} \longrightarrow Br_{2(aq)} + 2e^-$$

والتفاعل التلقائي الحاصل هو :

$$Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)} \longrightarrow Br_{2(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$$

وبمعنى آخر فان الكلور يُؤكسد كل الايونات الهالوجينية التي تأتي تحته في الجدول الدوري، بينما لا يستطيع أي هالوجين أن يؤكسد ايون هاليد آخر يقع فوقه في الجدول الدوري.

نستنتج مما سبق أنه يمكن، بالرجوع الى الجدول (4 ـ 1)، التنبؤ عن التفاعل التلقائي الحاصل من جمع أي نصفي تفاعل موجودين في هذا الجدول. فنصف التفاعل الذي يحتل مكانةً أعلى في الجدول سيحصل في الاتجاه الذي كتب به، ونصف التفاعل الذي يحتل مكانةً أدنى (بالمقارنة مع النصف الآخر) سيحصل في الاتجاه المعاكس.

تمرين (4 ـ 15) : استعن بالجدول (4 ـ 1) للتنبؤ عن التفاعل التلقائي الحاصل عندما تمزج المواد : $Br^{-}_{(aq)}$ ، $SO_4{}^{2-}_{(aq)}$ ، $Br_{2(aq)}$ ، $H_2SO_{3(aq)}$ مع بعضها في محلول حمضي.

الحل : نجد من الجدول (4 ـ 1) أن نصف التفاعل :

$$Br_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2\ Br^{-}_{(aq)}$$

يتميز بكمون اختزال معياري أعلى من كمون الاختزال المعياري لنصف التفاعل :

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$$

وبالتالي فان نصف التفاعل الأول سيحدث كما كتب، بينما يحدث التفاعل الثاني في الاتجاه المعاكس كما كتب. أي أن التفاعل التلقائي الحاصل هو :

$$Br_{2(aq)} + H_2SO_{3(aq)} + H_2O \longrightarrow 2\ Br^{-}_{(aq)} + SO_4{}^{2-}_{(aq)} + 4\ H^{+}_{(aq)}$$

وبمعنى آخر فان عنصر البروم قادر على أكسدة H_2SO_3 في محلول مائي، بينما لا يستطيع حمض الكبريت (VI) أكسدة ايون البروميد.

بهذا الشكل تتوافر لدينا وسيلة سهلة الاستعمال، لمعرفة الجهة التي يميل اليها أي تفاعل من هذا النوع. ذلك أنه في أي تفاعل اكسدة ـ اختزال يتفاعل مؤكسِد ومُختزل وينتج أيضا مؤكسِد ومُختزل :

مؤكسد (1) + مُختزِل (1) ⟵ مختزل (2) + مؤكسد (2)

وطالما أن التفاعل في الاتجاه المبين بالسهم فان المؤكسد (1) أقوى من المؤكسد (2). فبالمقارنة مع تفاعل البروم و $H_2SO_{3(aq)}$ يلاحظ أن البروم أقوى كمؤكسد من حمض الكبريت (VI)، وكذلك فان $H_2SO_{3(aq)}$ أقوى كمختزل من $Br^{-}_{(aq)}$.

تمرين (4 ـ 16) : بين فيما اذا كان التفاعلان التاليان تلقائيين كما كتبا أم لا :

(a) $Cu_{(s)} + 2\ H^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$

(b) $3\ Cu_{(s)} + 2\ NO^{-}_{3(aq)} + 8\ H^{+}_{(aq)} \longrightarrow 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ NO_{(g)} + 4\ H_2O$

الحل : ان نصفي التفاعل الحاصلين في التفاعل الأول هما :

$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$
$$2\ H^{+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$$

فايون الهيدروجين يُختزل والنحاس يتأكسد. ولذلك فان كمون الخلية الغلفانية الناتجة يحسب بالعلاقة :

$$E^{o}_{\text{خلية}} = E^{o}_{(H^+)} - E^{o}_{Cu^{2+}}$$

وبالاستعانة بالجدول (4 ـ 1) نجد :

$$E^{o}_{\text{خلية}} = 0{,}00 - 0{,}34 = -0{,}34\ V$$

بما أن هذا كمون المحسوب سالب، فان التفاعل (a) غير تلقائي، أي لا يجري بالجهة التي كتب بها. ويمكن الوصول الى النتيجة ذاتها بملاحظة أن $Cu^{2+}_{(aq)}$ يعلو $H^{+}_{(aq)}$ في الجدول (4 ـ 1)، وبالتالي فان اختزال $Cu^{2+}_{(aq)}$ هو التلقائي لأنه يعلو نصف تفاعل اختزال $H^{+}_{(aq)}$ في الجدول.

أما التفاعل الثاني فمؤلف من نصفي التفاعل :

$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$
$$NO^{-}_{3(aq)} + 4\,H^{+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow NO_{(g)} + 2\,H_2O$$

فالنحاس هو الذي يتأكسد وايون NO_3^- هو الذي يُختزل، وبالتالي فان كمون الخلية الغلفانية الناتجة هو :

$$E^o_{\text{خلية}} = E^o_{NO_3^-} - E^o_{Cu^{2+}} = 0{,}96 - 0{,}34 = 0{,}62\ V$$

بما أن هذا الكمون المحسوب موجب، فان التفاعل تلقائي بالشكل الذي كتب به.

يعطي هذا التمرين تعليلا مقنعا لانحلال النحاس في حمض النيتروجين (V) HNO_3 ، وعدم انحلاله في حمض الهيدروكلوريك HCl.

تمرين (4 ـ 17) : هل يستطيع الحديد اختزال Fe^{3+} الى Fe^{2+} في وسط مائي ؟

الحل : التفاعل موضع التساؤل هو :

$$Fe_{(s)} + 2\,Fe^{3+}_{(aq)} \longrightarrow 3\,Fe^{2+}$$

وهو مؤلف من نصفين :

$$2\,Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+}_{(aq)} \qquad E^o = 0{,}77\ V$$
$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Fe \qquad E^o = -\,0{,}41\ V$$

والمؤكسِد هنا هو $Fe^{3+}_{(aq)}$ ، بينما المختزِل $Fe_{(s)}$ ، لذلك فان كمون الخلية $E^o_{\text{خلية}}$ الذي يساوي كمون اختزال المادة المؤكسدة مطروحا منه كمون اختزال المادة المختزلة يحسب بالعلاقة :

$$E^o_{\text{خلية}} = 0{,}77 - (-\,0{,}41) = 1{,}18\ V$$

وبما أن هذه القيمة موجبة فان ذلك يعني أن التفاعل السابق ممكن عندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة معيارية أو واقعة في مجال التراكيز المخبرية الاعتيادية (0,1 ـ 10 مول/لتر). يستفاد من هذه النتيجة في حفظ محاليل Fe^{2+} ومنع تأكسدها بالأوكسيجين الجوي الى Fe^{3+}. فإضافة بعض الحديد الصلب الى المحلول تؤدي الى اختزال أي Fe^{3+} يتشكل نتيجة عملية الاكسدة الجوية.

تمرين (4 ـ 18) : هل يمكن لمحلول أيون البرمنغنات MnO_4^- أن يحرر الأوكسيجين من الماء في وسط حمضي علما بأن التفاعل الحاصل عندما يحدث ذلك هو :

$$4\,MnO_{4\,(aq)}^{+} + 12\,H^{+}_{(aq)} \longrightarrow 4\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(aq)} + 6\,H_2O$$

الحل : ان التفاعل السابق مجموع نصفي التفاعل التاليين (يعكس التفاعل الثاني طبعا) :

$$4\,[MnO_{4\,(aq)}^{-} + 8\,H^{+}_{(aq)} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O] \qquad E^{o} = 1{,}49\,V$$
$$5\,[O_2 + 4\,H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2\,H_2O] \qquad E^{o} = 1{,}23\,V$$

وبالتالي فان : $E^{o}_{\text{خلية}} = 1{,}49 - 1{,}23 = 0{,}26\,V$

وهذا يعني أن التفاعل السابق ممكن في مجال التراكيز الاعتيادية. وفي الواقع، فان محلول البرمنغنات، في وسط حمضي، غير ثابت ويتفكك تدريجيا مطلقا الأوكسيجين.

لنذكر أنه في كل الحسابات السابقة يفترض أن المواد المتفاعلة موجودة بشروط معيارية، وخصوصا فيما يتعلق بالتركيز. وسنرى بعد قليل (4 ـ 14) كيف يتغير كمون الخلية بتغير هذه الشروط.

13.4 ـ الطاقة الحرة وكمون الخلية

تتولد في الخلية الغلفانية قوة محركة كهربائية، أي تتولد طاقة كهربائية يمكن ان تتحول الى عمل مفيد. والسؤال الهام هنا مقدار العمل الذي يمكن الحصول عليه من الخلية الغلفانية. لقد رأينا أنه عندما يتحول مول من الزنك الى Zn^{2+} فان شحنة قدرها 2 فارادي تمر عبر الدارة الخارجية. وكما هو معلوم فان العمل الذي تقوم به هذه الشحنة يعطي بالعلاقة :

العمل (بالجول) = فرق الكمون (بالفولط) × الشحنة الكهربائية (بالكولون)

وفرق الكمون هنا هو بالطبع كمون الخلية E ، وعندما تكون الشروط معيارية يكون هذا الكمون E^{o}. وهذه الطاقة التي تولدها الخلية الغلفانية لا يمكن تحويلها عمليا بصورة كاملة الى عمل. ذلك أن جزءا منها ينتشر كحرارة بسبب مقاومة الخلية والاسلاك. والذي يهمنا هو **العمل الاعظمي** الذي يمكن الحصول عليه من الخلية. وحسب قواعد الترموديناميك فان هذا العمل الاعظمي W_{max} مقياس لتغير الطاقة الحرة ΔG للتفاعل. وهكذا فان لتعيين هذا العمل الاعظمي يجب قياس كمون الخلية عندما لا يوجد أي ضياع للطاقة عن طريق المقاومات. ويتم ذلك عن طريق مقياس الكمون Potentiometer حيث يُعاكَس كمون الخلية بكمون مساو ويكون التيار بالتالي صفرا ولا يضيع شيء عن طريق المقاومات. ففي هذه الشروط يكون لدينا :

$$-\Delta G = W_{max}$$

ولكن العمل الاعظمي في حالة الخلية الغلفانية يساوي الى جداء (حاصل ضرب) كمون الخلية بكمية الكهرباء المارة في الدارة، وبالتالي فان تغير الطاقة الحرة يعطي بالعلاقة العامة :

$$\Delta G = -\,n\,F\,E$$

أما تغير الطاقة الحرة المعياري ΔG^{o} المرافق للخلية المعيارية ذات الكمون E^{o} فيطعى بالعلاقة :

$$\triangle G^{o} = - n F E^{o} \qquad (1)$$

وبالطبع فان n هنا تشير الى عدد مولات الالكترونات المارة في الدارة، F الشحنة التي يحملها الفارادي مقدرةً بالكولون (96500 كولون لكل مول من الالكترونات)، و E^{o} كمون الخلية الغلفانية المعياري مقاسًا بالفولط. في هذه الشروط يقاس تغير الطاقة الحرة بالجول.

تمرين (4 ـ 19) : احسب تغير الطاقة الحرة للتفاعل التالي :

$$NiO_2 + 2\,Cl^- + 4\,H^+ \longrightarrow Cl_2 + Ni^{2+} + 2\,H_2O$$

علمًا بأن كمون الخلية المعياري في الدرجة 25° م يبلغ 0,32 فولط.

الحل : بما أن $2\,Cl^-$ تتأكسد الى Cl_2 لذلك فان العملية تتضمن الكترونين، وبالتالي :

$$G^{o} = -2 \times 96500 \times 0{,}32 = -61800\ J = -61{,}8\ KJ$$

يتضح من العلاقة السابقة (1) أن $\triangle G^{o}$ لا يمكن أن تكون سالبة الا اذا كانت E^{o} موجبة. وهذه النتيجة تتفق مع ما قيل سابقًا حول تلقائية تفاعل الخلية. فتفاعل الخلية تلقائي اذا كان كمون الخلية موجبًا. وفي هذه الحالة يكون $\triangle G^{o}$ سالبًا، الأمر الذي يعني أن التفاعل تلقائي من وجهة النظر الترموديناميكية.

14.4 ـ تأثير التركيز على كمون المسرى : معادلة نرنست

لقد انصب اهتمامنا حتى الآن على القوة المحركة الكهربائية للخلايا الغلفانية التي يكون فيها تركيز كل مادة في المحلول، متفاعلة أو ناتجة، مساويا 1 مول/لتر (واذا كانت غازا فضغطه جو واحد). وهناك سؤال هام هو : ماذا يصبح كمون الخلية (أي قوتها المحركة الكهربائية) عندما تتغير التراكيز أو الضغط ؟ لفهم هذا الموضوع جيدا يجب العودة الى خلية دانييل :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

من الواضح هنا، وفقًا لمبدأ لوشاتلييه، أنه كلما ازداد تركيز $Cu^{2+}_{(aq)}$ ازدادت القوة الدافعة لهذا التفاعل لأن التوازن ينزاح نحو اليمين. أي أن كمون الخلية التي يمثلها التفاعل السابق يزداد في هذه الحالة. أما اذا ازداد تركيز $Zn^{2+}_{(aq)}$ ، بدءا من وضع معين، فان التوازن السابق ينزاح نحو اليسار، أي أن كمون الخلية يتناقص. وفي الواقع فان هذا الأمر ملاحظ تجريبيًا بكل وضوح : فعندما تبدأ الخلية الغلفانية بالعمل تكون لكمونها قيمة معينة، ثم يتناقص هذا الكمون بالتدريج اثناء عمل الخلية لأن تركيز المواد المتفاعلة يتناقص بينما يزداد تركيز المواد الناتجة. وعندما تصل الخلية الى حالة التوازن وبصورة كمية لنعتبر نصف التفاعل العام العكوس التالي :

$$aA + bB + \dots + ne^- \rightleftharpoons cC + dD + \dots$$

حيث تمثل الأحرف الكبيرة صيغ المواد المتفاعلة (مشحونةً أو غير مشحونة)، وتمثل ne^- الالكترونات المتبادلة بينما تمثل الحروف الصغيرة عدد المولات من المواد المشاركة في التفاعل. يمكن، نظريًا وتجريبيًا، تبيان أن الكمون E لهذا المسرى تحدده العلاقة :

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

حيث : E^o : كمون المسرى المعياري لنصف التفاعل الجاري على المسرى.
R : ثابت الغازات =8,314 فولط × كولون / K × مول.
T : درجة الحرارة المطلقة مقاسة بالكلفن K.
n : عدد الالكترونات المشاركة في نصف التفاعل.
F : شحنة الفارادي = 96500 كولون.
ln : اللوغاريتم الطبيعي = 2,303 اللوغاريتم العشري.

وبتبديل القيم العددية للثوابت المختلفة وتحويل اللوغاريتم الطبيعي الى عشري في الدرجة 25° م تصبح المعادلة السابقة على الشكل التالي :

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (2)$$

حيث تمثل الأحرف الموجودة ضمن الاقواس فعالية المواد Activity المتفاعلة أو الناتجة. وكتقريب معقول يمكن القول أنه اذا كانت المادة المتفاعلة أو الناتجة منحلة في الماء فان فعالية هذه المادة تساوي تقريبا تركيزها معبرا عنه بوحدة مول/لتر. أما اذا كانت المادة المتفاعلة أو الناتجة غازًا فان فعاليتها تساوي الضغط الجزئي لهذا الغاز مقدرا بالجو atm. وفي حال كون المادة المتفاعلة أو الناتجة سائلا صرفًا أو مادة صلبة صرفة فان فعاليتها تساوي الواحد.

وأخيرًا فان تركيز الماء الداخل أو الناتج عن نصف تفاعل خلية معين، كبير بالنسبة لتراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة الأخرى بحيث يمكن عمليا الافتراض بأن تركيزه ثابت لا يتغير، وبالتالي يمكن دمجه مع الثوابت الاخرى، واعتبار أن $[H_2O] = 1$ في مثل هذه الأحوال.

تدعى العلاقة (2) عادة **بمعادلة نرنست** وتتوضح تطبيقاتها والتقريبات المتعلقة بها في الأمثلة التالية :

تمرين (4 ـ 20) : ما هو كمون نصف خلية مؤلف من مسرى كادميوم مغموس في محلول 0,01 M من Cd^{2+}؟

الحل : من أجل نصف التفاعل : $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$

تساوي فعالية الكادميوم العنصري الواحد، ولذلك يتغير كمون المسرى مع لوغاريتم التركيز المولي لايونات الكادميوم وفق العلاقة :

$$E = E^{o} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]}$$

وبشكل أبسط :

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{2} \log [Cd^{2+}]$$

وبالرجوع الى جدول كمونات الاختزال نلاحظ أن E^{o} لنصف التفاعل السابق تساوي 0,40 ـ فولط. وبالتعويض تصبح العلاقة السابقة :

$$E = -0,40 + \frac{0,059}{2} \log (0,01) = -0,459 \text{ V}$$

تمرين (4 ـ 21) : في مسرى الهيدروجين ينطلق هذا الغاز بضغط قدره جو واحد من محلول تبلغ pH فيه 3. ما هو كمون المسرى في هذه الشروط ؟

الحل : $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$

تكتب علاقة نرنست هنا بالشكل :

$$E = E^{o} - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^{+}]^2}$$

تمثل P_{H2} في هذا المثال الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين، وهو يساوي في هذه الحالة جوًا واحدًا.

بما أن $pH = 3$ اذن $[H^{+}] = 10^{-3}$. بالتعويض في العلاقة السابقة، علمًا بأن $E^{o} = o$ تعريفًا، نحصل على :

$$E = o - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = - \frac{6 \times 0,059}{2} = -0,177 \text{ V}$$

تمرين (4 ـ 22) : اذا كان لدينا محلول حمضي متساوي التركيز من الايونين Mn^{2+} و MnO_4^{-} فما هي العلاقة التي تربط كمون المسرى بـ pH المحلول ؟

الحل : ان نصف التفاعل الحاصل في هذه الحالة هو :

$$MnO_4^{-} + 8 H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$$

تأخذ علاقة نرنست في هذه الحالة الشكل :

$$E = E^o - \frac{0,059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

بالرجوع الى جدول كمونات الاختزال نلاحظ أن E^o لنصف التفاعل السابق تساوي 1,49 فولط. وبما أن $[Mn^{2+}] = [MnO_4^-]$ حسب منطوق المسألة لذلك :

$$E = 1,49 - \frac{0,059}{5} \log \frac{1}{[H^+]^8} = 1,49 - \frac{8 \times 0,059}{5} \log \frac{1}{[H^+]}$$

بما أن $pH = -\log [H^+]$ لذلك تكون العلاقة المطلوبة : $E = 1,49 - 0,094\, pH$

توضح التمارين الثلاثة السابقة كيف يتغير كمون نصف الخلية بتغير التركيز. أما كمون الخلية بكاملها فيحسب وفق المبدأ ذاته مع تذكر أن كمون الخلية يساوي كمون الكاثود مطروحا منه كمون الآنود. ويبين المثالان التاليان ذلك.

تمرين (4 ـ 23) : احسب كمون الخلية :

$$Zn_{(s)} \mid ZnCl_{2\,(aq,\, 0,10\, M)} \parallel Cu(NO_3)_{2\,(aq,\, 0,20\, M)} \mid Cu$$

الحل : وفقا لما ذكر في الفقرة (4 ـ 9) فان الآنود في هذه الخلية هو مسرى الزنك والكاثود هو مسرى النحاس، وبالتالي فإن :

$$E_{\text{خلية}} = E_{Cu} - E_{Zn}$$

نطبق معادلة نرنست على كل مسرى على حدة كما يلي :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \qquad E^o_{Cu} = 0,34\ V$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} \qquad E^o_{Zn} = -0,76\ V$$

$$E_{Cu} = E^o_{Cu} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{Zn} = E^o_{Zn} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

وبما أن كمون الخلية يساوي كمون مسرى النحاس مطروحا منه كمون مسرى الزنك فإن :

$$E_{\text{خلية}} = E^o_{Cu} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} - E^o_{Zn} + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$E_{\text{خلية}} = E^o_{Cu} - E^o_{Zn} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{خلية}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

قبل اتمام الحساب تجدر الاشارة هنا الى أن التفاعل الحاصل في هذه الخلية هو :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

والنسبة $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ هي ما يدعى عادة مميز التفاعل Reaction Quotient ويرمز له بـ Q. ففي شروط غير معيارية يكون لدينا :

$$E_{\text{خلية}} = E^o_{\text{خلية}} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

فإذا عوضت الاعداد نحصل على :

$$E_{\text{خلية}} = 0,34 - (-0,76) - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,10}{0,20}$$

$$E_{\text{خلية}} = 1,10 + 0,009 = 1,109 \text{ Volt}$$

ويلاحظ هنا أن E لا تختلف كثيرا عن E^o. وهذا ما يحصل عادة عندما تستعمل تراكيز مخبرية مألوفة تتراوح بين 10 M و 0,01 M. أما اذا استعملت تراكيز صغيرة جدا فقد تكون لكمون الخلية قيم مختلفة جدا عن E^o. ويبين المثال التالي ذلك.

تمرين (4 ـ 24) : احسب كمون الخلية السابقة عندما يكون :

$[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-42}$ M ، $[Zn^{2+}] = 0,1$ M

الحل :

$$E = E^o - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{10^{-42}}$$

$$E = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log 10^{41} = -0,11 \text{ Volt}$$

فكمون الخلية هنا أصبح سالبا في هذه الشروط. وهذا يعني أن افتراضا بأن التفاعل :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{aq} + Cu_{(s)}$$

يسير من اليسار الى اليمين افتراض غير صحيح. وفي الواقع فان تركيز $Cu^{2+}_{(aq)}$ أصبح ضئيلا بحيث أن التفاعل السابق يسير، في هذه الشروط، في الاتجاه المعاكس، أي :

$$Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}$$

ويمكن الوصول الى هذه النتيجة اعتمادا على مبدأ لوشاتلييه. فتركيز $Cu^{2+}_{(aq)}$ في التفاعل المفروض حدوثه أصبح ضئيلا بشكل شديد بحيث أن التفاعل لم تعد لديه قوة دافعة نحو اليمين.

وهذه النتيجة بالغة الاهمية، وهي تبين كمبدأ **أن أي تفاعل اكسدة واختزال عكوس عبارة عن توازن يمكن أن يحصل باتجاه أو بآخر حسب شروط التجربة ووفقا لمبدأ لوشاتلييه.**

15.4 ـ كمون الخلية والتوازن

عندما تقوم خلية غلفانية باعطاء تيار كهربائي تتناقص قوتها المحركة الكهربائية (كمونها) الى أن تصل الصفر. وهذا الامر واضح تماما من الفقرة السابقة. فعند سحب التيار من خلية دانييل يزداد تركيز ايونات الزنك وينقص تركيز ايونات النحاس. وبمعنى آخر فان مميز التفاعل Q في علاقة الكمون :

$$E = E^{o} - \frac{0,059}{n} \log Q \qquad (3)$$

يزداد بصورة مطردة الى أن يصبح الحد الثاني مساويا E^{o}. ففي هذه الحالة يصبح كمون الخلية صفرا ويكون التفاعل :

$$Zn + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu$$

قد وصل الى وضع التوازن بحيث يتوقف انتقال الالكترونات من مسرى الى آخر. أي أنه يكون لدينا في هذه الحالة :

$$E_{\text{خلية}} = o = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{آنود}}$$

وبالتالي :

$$E_{\text{آنود}} = E_{\text{كاثود}}$$

أي أن كمون الكاثود، عند وصول الخلية حالة التوازن، يصبح مساويا كمون الآنود.

وهذا الأمر يتفق مع العلاقة : $\triangle G = - n E F$

حيث أن $\triangle G = o$ في حالة التوازن، وهذا لا يتحقق الا اذا كان كمون الخلية E معدوما. وعندما تصبح E صفرا تأخذ العلاقة (3) الشكل التالي :

$$E_{o} = \frac{0,059}{n} \log K \qquad (4)$$

ذلك أن مميز التفاعل Q أصبح مساويا ثابت توازن التفاعل الحاصل. وبمعنى آخر فان مميز التفاعل Q لا يساوي ثابت التوازن K عندما تعمل الخلية أي تعطي تيارا، أما عندما تموت الخلية الغلفانية ولا يعود بمقدروها توليد أي تيار فانها تكون قد وصلت الى حالة التوازن، وأصبحت تراكيز المواد فيها هي التراكيز التوازنية.

إن العلاقة السابقة بالغة الأهمية لأنه يمكن بواسطتها حساب ثابت التوازن بالنسبة لأي تفاعل اكسدة واختزال. وكما هو واضح فان كل ما يلزم في هذه الحالة هو معرفة كموني الاختزال لنصفي التفاعل. ذلك أن E^o للخلية تساوي كمون الاختزال المعياري للمادة المؤكسدة مطروحا منه كمون الاختزال المعياري للمادة المختزلة.

تمرين (4 ـ 25) : احسب ثابت توازن التفاعل :

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

الحل : من جدول كمونات الاختزال المعيارية نجد :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad E^o = 1{,}49\ V$$
$$5\,[Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}] \qquad E^o = 0{,}77\ V$$

بما أن كمون الخلية المعياري E^o يساوي الكمون المعياري للمادة المؤكسدة مطروحا منه الكمون المعياري للمادة المختزلة لذلك :

$$\log K = \frac{n\,E^o_{\text{خلية}}}{0{,}059} = \frac{5\,(1{,}49 - 0{,}77)}{0{,}059} \simeq 61$$

وبالتالي :

$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = 10^{61}$$

تدل هذه القيمة الضخمة جدا لثابت التوازن على أن تفاعل الاكسدة والاختزال السابق يميل بشدة نحو اليمين. ويمكن القول في مثل هذه الأحوال بأن التفاعل تَام بالجهة المكتوب بها، أي أن المواد المتفاعلة تتلاشى عمليا ولا يبقى منها في وعاء التفاعل سوى آثار لا تذكر.

ويمكن الاستفادة ايضا من كمونات الاختزال المعيارية في ايجاد ثابت التوازن حتى وان لم يكن التفاعل تفاعل اكسدة واختزال. ويبين المثالان التاليا ذلك.

تمرين (4 ـ 26) : أوجد ثابت توازن التفاعل التالي في الدرجة العادية من الحرارة :

$$Ag_2CrO_{4\,(s)} \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

علما بأن كمون الاختزال المعياري لنصف التفاعل التالي يساوي 0,446 V :

$$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Ag + CrO_4^{2-}$$

الحل : ان التفاعل السابق يعبر عن تأين مادة كرومات الفضة، وهو ليس تفاعل اكسدة واختزال لأنه لا يحصل تغير في عدد اكسدة أي عنصر. نكتب الآن نصفي التفاعل التاليين :

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \qquad E^o = 0,799\ V$$

$$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Ag + CrO_4^{2-} \qquad E^o = 0,446\ V$$

إن تفاعل التأين :

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

هو حاصل جمع نصف التفاعل الثاني كما هو مكتوب مع معكوس نصف التفاعل الأول (بعد ضربه بـ 2، وهي عملية لا تغير قيمة E^o لنصف التفاعل). وبمعنى آخر فالمادة المؤكسدة هي Ag_2CrO_4 والمادة المختزِلة هي Ag. بما أن كمون الخلية الافتراضية يساوي كمون اختزال المادة المؤكسدة مطروحا منه كمون اختزال المادة المختزلة لذلك.

$$E^o_{\text{خلية}} = 0,446 - 0,799 = -0,353\ V$$

$$\log K = \frac{n\,E^o}{0,059} = \frac{-2 \times 0,353}{0,059} = -11,94$$

ومنه نستنتج :

$$K = 10^{-11,94} = 10^{0,06} \times 10^{-12} = 1,1 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

وهذا الثابت بالطبع هو المعروف باسم ثابت جداء الانحلال K_{SP} (جداء الذوبان) Solubility Product للمادة المذكورة.

تمرين (4 ـ 27) : أوجد ثابت توازن تأين الماء في الدرجة العادية من الحرارة :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

الحل : هنا أيضا لا يوجد تفاعل اكسدة واختزال، وانما مجرد تأين لأهم مادة في الكون، ألا وهي الماء.

نحتاج نصفي تفاعل اذا جُمعا مع بعضهما يؤديان الى تفاعل التأين السابق. بالرجوع الى جدول كمونات الاختزال المعيارية نجد :

$$2\,H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E^o = 0,00\ V$$

$$2\,H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^- \qquad E^o = -0,83\ V$$

بجمع نصف التفاعل الثاني مع معكوس نصف التفاعل الأول نحصل على :

$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,OH^-$$

وهو مضاعف تفاعل التأين المطلوب حساب ثابت توازنه. ان قسمة طرفي هذه المعادلة على 2 لا تؤدي الى تغيير قيمة $E^o_{\text{خلية}}$ ولكنها تجعل $n = 1$ في علاقة log K مع $E^o_{\text{خلية}}$:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

وبما أن المادة المؤكسِدة هنا هي H_2O والمختزِل H_2 (نصف التفاعل المعكوس) لذلك :

$$E^o_{\text{خلية}} = -0,83 - 0,00 = -0,83\ V$$

ومن علاقة log K مع $E^o_{\text{خلية}}$ يمكن استنتاج قيمة K :

$$\log K = \frac{n\,E^o}{0,059} = \frac{-0.83}{0,059} \simeq -14$$

$$K = (H^+)\,(OH^-) = 10^{-14}$$

وهي القيمة المعروفة للجداء الايوني Ionic Product للماء.

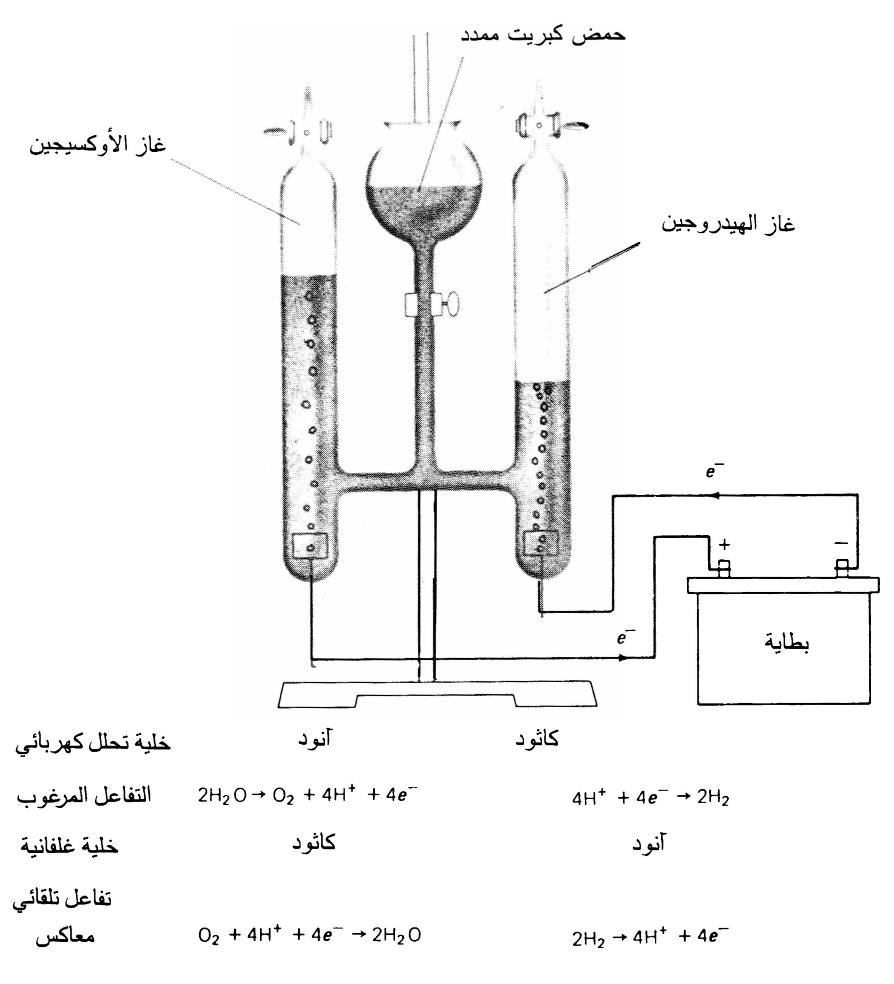
16.4 ـ كمون التفكك في الخلايا الالكتروليتية

عندما ناقشنا موضوع التحلل الكهربائي Electrolysis في هذا الفصل كان من المسلم به أنه يجب اخضاع المسريين في خلية التحلل الى فرق كمون معين كي تبدأ عملية التحلل الكهربائي. ولم نبحث في مقدار هذا الفرق في الكمون حتى الآن لأن ذلك يحتاج الى فهم موضوع كمون الخلية الغلفانية أولا. أما الآن فاننا في وضع يمكننا من طرح هذا الموضوع وكذلك التنبؤ عن الامور التي ستحصل عندما يمر تيار كهربائي من مصدر خارجي في خلية التحلل الكهربائي.

لندرس مثلا التحلل الكهربائي للماء في خلية مسرياها من البلاتين وتحوي قليلا من حمض الكبريت (VI) يجعل الماء ناقلا للتيار داخل الخلية (الشكل 4 ـ 6). ان نصفي التفاعل التابعين لهذه الخلية هما :

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O \qquad E^o = 1,23\ V$$

$$4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow H_2 \qquad E^o = 0,00\ V$$



الشكل (4 ـ 6) : التحلل الكهربائي للماء

ولو جرى هذا التفاعل كخلية غلفانية لجرى نصف التفاعل الأول كما هو مكتوب (كاثود)، ونصف التفاعل الثاني بصورة معكوسة (آنود)، ولكان للخلية كمون معياري :

$$E^o = 1{,}23 - 0.00 = 1{,}23 \text{ Volt}$$

أما في هذه الحالة، حيث تعمل الخلية كخلية تحلل كهربائي وتتغذى بتيار من مصدر خارجي، فان نصف التفاعل الأول يحصل بصورة معكوسة، أي يُختزل الماء، بينما يسير نصف التفاعل الثاني بالشكل الذي كتب به أي تعمل أيونات الهيدروجين كؤكسِد. وهكذا يصبح مسرى البلاتين الذي ينطلق عنده الهيدروجين كاثودًا ويصبح مسرى البلاتين الذي ينطلق عنده الأوكسيجين آنودًا، ويكون كمون الخلية :

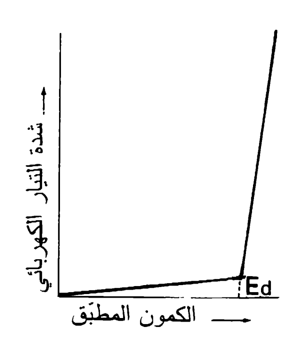
$$E^o = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{آنود}} = 0.00 - 1{,}23 = -1{,}23 \text{ Volt}$$

والتفاعل الاجمالي الحاصل في هذه الحالة هو : $2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + O_2$ والاشارة السالبة لقيمة E^o في هذه الحالة تعني أن تفاعل التحلل الكهربائي الحاصل يسير باتجاه معاكس للاتجاه الذي يسير فيه التفاعل التلقائي :

$$O_2 + 2\ H_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

ذو الكمون المعياري الموجب $E^o = 1{,}23\ V$. وبمعنى آخر فان الجهاز عبارة عن خلية غلفانية « تحاول » اعطاء تيار معاكس للتيار الذي نستعمله لتحليل الماء. وهكذا فانه للتغلب على هذه القوة المحركة الكهربائية العكسية **يجب** أن يطبق بين مسريي البلاتين فرق كمون خارجي يساوي 1,23 فولط **على أقل تقدير**. واذا طُبِّق على خلية التحلل الكهربائي فرق كمون متزايد بدءًا من الصفر فانه لا يسري عمليا أي تيار محسوس في الخلية الا عندما يصل فرق الكمون المطبق بين المسريين الى 1,23 فولط. وبعد ذلك تزداد قيمة هذا التيار بازدياد الكمون المطبِّق. يدعى الكمون الذي يبدأ عنده التيار بالازدياد كمون التفكك decomposition Potential للمحلول الموجود في الخلية (الشكل 4 ـ 7)، ويرمز له بـ E_d. وبمعنى آخر فان كمون التفكك يجب أن يساوي، على الأقل، القوة المحركة للتفاعل التلقائي الذي يمكن أن يحصل بين نواتج عملية التحلل الكهربائي.

يجب التشديد هنا على عبارة « على أقل تقدير » لأنه وجد عمليا أن كمون التفكك الواجب تطبيقه على الخلية، كي تقوم بعملية التحلل، أكبر كثيرا في معظم الأحوال، من القيمة النظرية التي تحسب بالطريقة السابقة في الشروط المعيارية، وبالاستعانة بمعادلة نرنست في شروط مغايرة. وسنعود الى ذلك في فقرة مقبلة. وفي الحقيقة فان علم الترموديناميك يدلنا على العمل الأصغرى الواجب بذله لتحقيق عملية ما، أو العمل الاعظمي الذي يمكن الحصول عليه من عملية ما. **ولكن عند التطبيق العملي فان المرء يدفع أكثر مما يتوجب ويحصل على أقل مما يتوقع ؟**



الشكل (4 ـ 7)
تابعية تيار خلية التحلل الكهربائي للكمون المطبَّق على الخلية

وكمثال على حساب كمون التفكك لنعتبر خلية التحلل القائمة على التفاعل :

$$Cu^{2+}_{(1M)} + 2Cl^{-}_{(1M)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Cl_{2(g,\ 1\ atm)}$$

الحل : ان نصفي التفاعل الحاصلين هنا هما :

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad E^\circ = 0{,}34\ V$$
$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^- \qquad E^\circ = 1{,}36\ V$$

فالكاثود هنا هو الذي تُختزل عليه ايونات النحاس، والآنود هو الذي يتحرر عليه غاز الكلور :

$$E^\circ_{\text{خلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{آنود}} = 0{,}34 - 1{,}36 = -\ 1{,}02\ Volt$$

أي أن كمون التفكك الواجب تطبيقه كي تبدأ الخلية بالعمل هو 1,02 فولط على الأقل.

17.4 ـ التنبؤ عن تفاعلات المسريين في خلايا التحلل الكهربائي

بالرغم من أننا تطرقنا الى هذا الموضوع بصورة اجمالية في فقرة سابقة (4 ـ 8)، الا أننا الآن في وضع أفضل للتوصل الى نتائج اكثر تحديدًا حول ماهية نصف التفاعل الذي يحصل عند مسرى معين، لدى مرور التيار في خلية التحلل الكهربائي. والقاعدة في هذا المجال هي أن **نصف التفاعل الذي يحصل هو نصف التفاعل الاسهل.** ونصف التفاعل الأسهل حصولا عند الكاثود هو ذو الكمون الاكثر ايجابية (أو الأقل سلبية)، أما عند الآنود فنصف التفاعل الأسهل هو الاكثر سلبية (أو الأقل ايجابية). وبالطبع اذا كانت التراكيز غير معيارية فيستعان بمعادلة نرنست.

وكتطبيق لهذه القاعدة لنفرض أننا مررنا تيارا كهربائيا خلال محلول مائي من يوديد الصوديوم NaI باستعمال مسريين من البلاتين. فانصاف التفاعلات المحتملة عند الكاثود (اختزال) هي :

(1) $Na^+ + e^- \longrightarrow Na \qquad E^\circ = -\ 2{,}71\ V$

(2) $2\,H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^- \qquad E^\circ = -\ 0{,}83\ V$

وبافتراض أن التراكيز معيارية فان الذي يحصل هو نصف التفاعل (2) لأنه أقل سلبيةً من نصف التفاعل (1). أما نصف التفاعل الذي يحصل عند الآنود (أكسدة) فإنه احد انصاف التفاعلات التالية :

(3) $2\,I^{2-} \longrightarrow I_2 + 2e^- \qquad E^\circ = 0{,}54\ V$

(4) $P_t \longrightarrow P_t^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = 1{,}2\ V$

(5) $2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad E^\circ = 1{,}23\ V$

ومن الواضح هنا أن نصف التفاعل (3) هو الذي يحصل لأن ايون اليود أسهل قابليةً للتأكسد بالمقارنة مع نصفي التفاعلين الآخرين. هنا أيضا يفترض أن التراكيز معيارية والا فتطبق معادلة نرنست.

تمرين (4 ـ 28) : يحلل كهربائيا محلول مائي من $CuCl_2$ و HCl باستعمال مسريين من النحاس. بافتراض أن $E = E^o$ ما هو التفاعل الحاصل عند كل مسرى ؟ احسب ايضا كمون التفكك.

الحل : بما أن المحلول يحوي كميات ضخمة من ايونات الهيدروجين والنحاس فان نصفي التفاعل المحتملين عند الكاثود هما :

(1) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ $\qquad E^o = 0{,}34\ V$

(2) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ $\qquad E^o = 0{,}00\ V$

وبما أن E^o لنصف التفاعل (1) اكبر من E^o لنصف التفاعل (2) فان Cu ينتج عند الكاثود، وليس غاز الهيدروجين. أما عند الآنود فانصاف التفاعل المحتملة هي :

(3) $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ $\qquad E^o = 1{,}36\ V$

(4) $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ $\qquad E^o = 0{,}34\ V$

(5) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 2e^-$ $\qquad E^o = 1{,}23\ V$

ونصف التفاعل المسيطر هنا هو الأقل إيجابية، أي (4). وبالتالي فالنحاس هو الذي يتأكسد عند الآنود.

وهكذا فان ايون النحاس يُختزل عند الكاثود مؤديا الى توضع النحاس المعدني على هذا المسرى، بينما ينحل الآنود الذي هو أصلا من النحاس مؤديا الى تكون ايونات النحاس. وهكذا تكون نتيجة التفاعل انحلال الآنود وتوضع النحاس النقي على الكاثود. وبما أن نصفي التفاعل الحاصلين متماثلان لذلك فان كمون التفكك يساوي الصفر. ولا يعني ذلك بالطبع أنه يمكن اجراء العملية دون حاجة الى مصدر طاقة خارجي. وسيتبين السبب في ذلك في الفقرة المقبلة.

18.4 ـ سلوك الخلايا خلال مرور التيار

عندما يحسب كمون الخلية وفقا للعلاقة : $E_{خلية} = E_{كاثود} - E_{آنود}$

فانه يفترض أن التيار المار في الخلية مهمل وأن العمليات الكيماوية التي تحدث عند المساري سريعة وعكوسة. وبالفعل فانه عندما يقاس هذا الكمون تجريبيًا تجري معاكسته بكمون مماثل يوفره مقياس كمون اعتيادي بحيث يكون التيار المار مهملا (الفقرة 4 ـ 13). أما عندما تعمل الخلية بصورة فعلية فإن كمونها الفعلي، سواء كانت خلية غلفانية أو خلية تحلل كهربائي، قد يختلف كثيرا عن الكمون المحسوب وفق العلاقة السابقة. وسنحاول في هذه الفقرة أن نبين أسباب هذا الاختلاف، وأن نُقيِّم كذلك، قدر الامكان، مقداره.

أ) كمون الوصل السائلي Liquid Junction Potential

عند تماس محلولين، يحويان مواد متأينه، ينشا كمون عند سطح التماس بينهما، يدعى كمون الوصل. وينشأ هذا الكمون نتيجة التوزع غير المتساوي للأيونات الموجبة والسالبة عبر الحدود، الأمر الذي يعود بدوره الى اختلاف سرعة هجرة الايونات المختلفة عبر المحلول.

وعلى أية حال فقد تبين تجريبيا أنه يمكن انقاص كمون الوصل بشكل كبير بوضع محلول الكتروليتي مُركَّز (جسر ملحي) بين المحلولين. ويزداد أثر هذا الجسر بزيادة تركيز الملح فيه وتقارب سرع ايونات هذا الملح من بعضها. وعمليًا يُلبّي هذه المتطلبات محلول ملح كلوريد البوتاسيوم بتركيز اعلى من 4 M ، حيث لا يتجاوز كمون الوصل في هذه الحالة بضعة ميلي فولطات. ويعتبر كمون الوصل عندئذ مهملًا من الناحية العملية.

ب) الكمون الأومي أو إنخفاض IR

يؤثر جريان التيار بصورة محسوسة على كمون الخلية الغلفانية، وكمون خلية التحلل الكهربائي. ويعود ذلك جزئيا الى ضرورة التغلب على مقاومة الخلية ذاتها لمرور التيار الكهربائي. يساوي الكمون اللازم لتحقيق ذلك جداء شدة التيار I بالمقارنة الكهربائية للخلية R ، وهو لذلك يدعى انخفاض IR.

لتوضيح تأثير الانخفاض IR سندرس سلوك الخلية العكوسة التالية خلال مرور التيار :

$$Cd \mid CdSO_4\,(1M) \parallel CuSO_4\,(1M) \mid Cu$$

اذا حسبنا كمون هذه الخلية بالاستعانة بكمونات الاختزال المعيارية نجد أنه يساوي 0,74 فولط فيما اذا بقي كمون الوصل صغيرا باستخدام جسر ملحي مناسب. في هذه الحالة تعمل هذه الخلية كخلية غلفانية وفق التفاعل :

$$Cd + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + Cu$$

أما عندما تعمل كخلية تحلل كهربائي فينعكس التفاعل السابق ويلزم عندئذ لتشغيلها كمون اكبر من 0,74 فولط. وقد وجد تجريبيا أنه عندما يمر تيار صغير نسبيا شدته مثلا 0,02 أمبير، وبفرض أن مقاومة الخلية 4 أوم، فإن **الكمون** الذي تولده الخلية الغلفانية يساوي :

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{آنود}} - IR = +\,0{,}74 - 4 \times 0{,}02 = +\,0{,}66\ \text{Volt}$$

أما عندما تعمل الخلية السابقة كخلية تحلل كهربائي فان الكمون اللازم لتشغيلها يساوي :

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{آنود}} - IR = -\,0{,}74 - 4 \times 0{,}02 = -\,0{,}82\ \text{V}$$

والخلاصة أن انخفاض IR يؤدي الى زيادة الكمون اللازم لتشغيل خلية تحلل كهربائي، والى خفض كمون الخلية الغلفانية المفترض توليده منها.

جـ) تأثيرات الاستقطاب Polarization

يدل تعبير الاستقطاب على حالة ابتعاد كمون الخلية أو المسرى، خلال مرور التيار، عن القيم المحسوبة حسب معطيات الكمون المعياري وانخفاض IR. وهنا أيضا يتطلب تشغيل خلية

تحلل كهربائي مستقطبة تطبيق كمون اعلى من الكمون النظري، كما تعطي خلية غلفانية مستقطبة كمونا اصغر مما يتوقع. وتزداد تأثيرات الاستقطاب بازدياد شدة التيار الكهربائي المار في الخلية. ففي مثل هذه الاحوال لا تكفي قوى الانتشار أو التجاذب الكهرساكن أو المزج الميكانيكي، لنقل المواد المتفاعلة من سطح المسرى أو اليه بالسرعة التي يتطلبها جريان التيار بشدة معينة. وثمة سبب آخر لهذا الاستقطاب، اذ وجد أنه حتى لو كان التيار ضئيلا بحيث تنتقل المواد من سطح المسرى أو اليه بسرعة تتماشى مع شدة التيار، فان التفاعل الكهر كيميائي على سطح المسرى أو بجواره قد يكون بطيئا مما يؤدي أيضا الى ضرورة تطبيق كمون اضافي في حالة خلايا التحلل (أو الى انخفاض كمون الخلية الغلفانية). وهذا الأثر يدعى **فوق الكمون over voltage** وهو بيِّنٌ في عمليات المسرى التي تعطي نواتج غازية ومهمل عند توضع معدن أو تغير عدد اكسدة ايون ما. ففي حالة تيار كثافته $1\ amp/cm^2$ (حاصل قسمة شدة التيار على مساحة سطح المسرى) وجد أن فوق كمون الهيدروجين على مسرى من البلاتين الأملس يبلغ 0,67 فولط، بينما فوق كمون الاوكسيجين 1,49 فولط.

وهكذا يمكن للمرء الآن أن يدرك لماذا ذكر في الفقرة (4 ـ 16) أن الكمون الواجب تطبيقه لانجاز تحلل كهربائي معين يجب أن يتجاوز الكمون النظري للخلية الذي يحسب على أساس كمون الكاثود مطروحا منه كمون الآنود، وخصوصا عندما يسري في الخلية تيار محسوس. فسلوك الخلية أثناء مرور التيار مغاير تماما لسلوكها عندما يمر فيها تيار مهمل الشدة. وبالطبع فان أي خلية، مهما كان نوعها لا تفيد كثيرا الا اذا اعطتنا تيارا معقول الشدة اذا كانت غلفانية أو مر فيها تيار محسوس اثناء عملية التحلل الكهربائي.

19.4 ـ التطبيقات العملية للخلايا الغلفانية : البطاريات

من بين آلاف الخلايا الغلفانية الممكنة هنالك عدد محدود منها شائع الاستعمال كمصدر للطاقة الكهربائية. ويمكن القول أن هذه الخلايا المستعملة ذات ثلاثة انواع :

أ) **الخلايا التي تستعمل مرة واحدة** : يعطي هذا النوع تيارا كهربائيا الى أن يصل التفاعل مرحلة التوازن، ولا يعود للخلية أية فائدة بعد ذلك.

ب) **خلايا خزن الطاقة** : يمكن اعادة استعمال هذا النوع من الخلايا بعد أن يفرغ ما فيها من طاقة. ذلك أنه يمكن شحنها من جديد بامرار تيار كهربائي في الخلية بجهة معاكسة لجهة تيار التفريغ.

جـ) **خلايا الوقود** : تتميز هذه الخلايا بتموين مستمر من المواد المتفاعلة الآتية من خارج الخلية وبتخلص مستمر ايضا من نواتج التفاعل الحاصل المؤدي الى توليد الطاقة الكهربائية.

وقبل الاستمرار في وصف هذه الأنواع تجدر الاشارة الى أن كلمة بطارية تعني في الأصل عددًا من الخلايا الغلفانية المتصلة ببعضها. ومع ذلك فان كلمة بطارية تطلق الآن ايضا على خلية غلفانية وحيدة.

الخلايا المستعملة مرة واحدة

الخلية المعروفة في هذا المجال هي الخلية الجافة (الشكل 4 ـ 8). والكاثود (القطب الموجب) في هذه الخلية عبارة عن قضيب من الكربون (الغرافيت) تحيط به عجينة مائية رطبة من مسحوق الغرافيت وثنائي أوكسيد المنغنيز وكلوريد الامونيوم. أما الآنود فهو صفيحة من الزنك تغلف الخلية من الجوانب ومن الأسفل. والقسم الاسفل من هذه الصفيحة مكشوف بحيث يؤلف القطب السالب للخلية. ونصف التفاعل الجاري على الآنود في هذه الخلية بسيط : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ أما نصف التفاع الجاري على الكاثود فمعقد ويمكن تمثيله بالمعادلة : $NH_4^+ + MnO_2 + e^- \longrightarrow MnO(OH) + NH_{3(aq)}$.

الكمون الاعظمي لهذه الخلية 1,48 فولط. والايون NH_4^- في هذه الخلية يلعب دور حمض ضعيف تحتاجه الخلية لاختزال MnO_2. ان هذه الخلية ليست جافة بالمعنى الدقيق للكلمة. وبالفعل فانها لا يمكن أن تعمل بدون وجود بعض الماء في العجينة. تمتاز هذه الخلية برخصها ولكنها تفقد فاعليتها بسرعة اذا سحب منها تيار شديد نسبيًا.

الشكل (4 ـ 8)
مقطع عرضي لخلية زنك ـ كربون الجافة

ثمة خلية « جافة » أخرى تستعمل Zn كمختزِل و MnO_2 كمؤكسِد ولكنها تعمل في وسط قاعدي :

(آنود) $Zn + 2\,OH^- \longrightarrow ZnO_{(s)} + H_2O + 2e^-$

(كاثود) $2\,MnO_{2(s)} + H_2O + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3 + 2\,OH^-$

كمون هذه الخلية 1,54 فولط، ولها عمر أطول من السابقة، وهي قادرة على توفير تيارات أعلى شدة منها أيضًا، ولكنها أغلى سعرًا.

وأخيرا فان هنالك خلية « جافة » خاصة تتميز بصغر حجمها وتستعمل لذلك في الكاميرات ومقويات السمع، وهي تمثل بالشكل :

$$Zn_{(s)} \,|\, ZnO_{(s)} \,|\, KOH_{(aq)} \,|\, HgO_{(s)} \,|\, Hg_{(l)}$$

لا ينساب الزئبق من هذه الخلية لأنه معجون مع مسحوق HgO والغرافيت. أما الالكتروليت KOH فتحفظه طرحه قطنية ماصة. نصفا التفاعل في هذه الخلية هما :

$$Zn + 2\,OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$$
$$HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg + 2\,OH^-$$

أما كمون هذه الخلية فهو حوالي 1,3 فولط، وهي غالية الثمن نسبيا بسبب احتوائها على الزئبق.

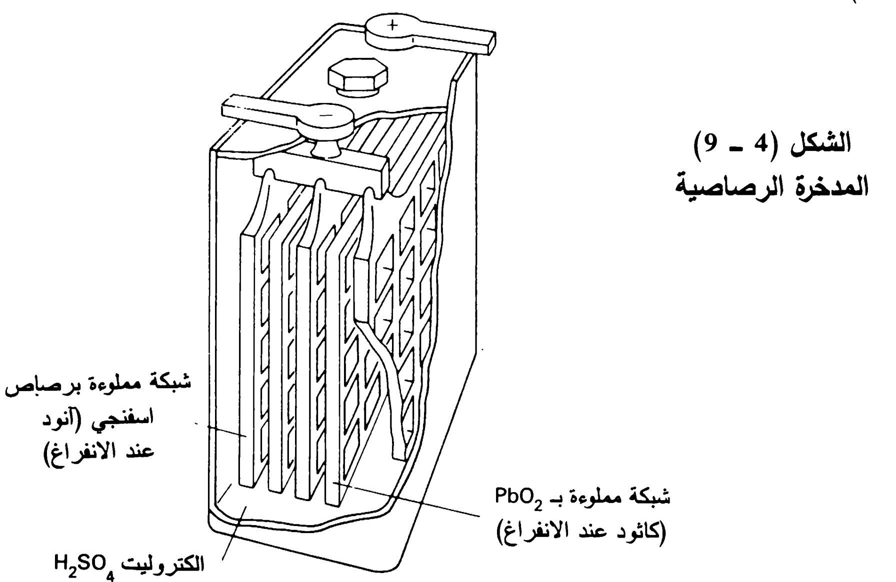
خلايا التخزين أو المدخرات (Accumulators)

تُعتبر خلية الرصاص ـ حمض الكبريت (VI) خير نموذج لهذا النوع من الخلايا، وهي معروفة تماما لكل سائق سيارة. ذلك أن أغلب السيارات تستعمل « بطارية » من هذا النوع تفيد بصورة رئيسية في بدء عملية الاحتراق عند تشغيل السيارة. تحوي هذه البطارية عادة ست خلايا غلفانية موصولة على التسلسل بحيث تؤلف منبعا للطاقة الكهربائية قوته 12 فولط.

وتتألف خلية الرصاص ـ حمض الكبريت (VI) في حالتها المشحونة من مسرى من الرصاص الاسفنجي، ومسرى آخر من ثنائي أوكسيد الرصاص الصلب المطحون بنعومة. وتكون كل من هاتين المادتين مدعومة بشبكة من أشابة (خليطة) Alloy الرصاص والانتموان، تفيد في تقوية المسرى وتجعله اكثر مقاومة للتآكل بالمقارنة مع الرصاص الصرف. الالكتروليت في هذه الخلية عبارة عن محلول مائي من حمض الكبريت (VI) H_2SO_4 الشكل (4 ـ 9)، وانصاف التفاعلات الجارية عند تفريغ المدخرة وتوليدها للتيار تتمثل في :

(آنود) $$Pb_{(s)} + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + H^+ + 2e^-$$

(كاثود) $$PbO_{2(s)} + 3\,H^+ + HSO_4^- + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2\,H_2O$$



الشكل (4 ـ 9)
المدخرة الرصاصية

ويكون التفاعل الكلي الحاصل في الخلية :

$$Pb_{(s)} + PbO_2 + 2H^+ + 2HSO_4^- \longrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$

يمكن اعادة شحن الخلية السابقة بامرار تيار كهربائي، من مصدر خارجي، باتجاه معاكس لجهة تيار التفريغ. وعندئذ تدخل الالكترونات مسرى الرصاص وتتحرر من مسرى ثنائي الاوكسيد، أي أن نصفي التفاعل السابقين يعكسا اتجاهيهما. ويتضح من ذلك أن حمض الكبريت (VI) يستهلك عند التفريغ ويعود فيتولد عند الشحن، بحيث أن كثافة محلوله توفر مؤشرا جيدا لدرجة شحن الخلية، لأن هذه الكثافة تتناقص مع انخفاض محتوى المحلول من الحمض. ويحوي محلول خلية مشحونة عادة 30 ـ 40 % من الحمض الصافي.

للخلايا المدخرة عدة ميزات بالمقارنة مع الخلايا الجافة. فهي ذات عمر طويل لأنه يمكن اعادة شحنها، وكذلك فإن شدة تيارها مناسبة تماما لاعطاء الشرارة التي تبدأ عملية الاحتراق الداخلي لوقود السيارة في المحرك. ولها ايضا بالمقابل عدد من السيئات فالهيدروجين، الذي ينشأ عن تفكك الماء، بتفاعل جانبي مرافق لتفاعل الخلية، يجب أن يُسمح له بالانطلاق. ويمكن أن يحمل هذا الهيدروجين معه بعض رذاذ حمض الكبريت (VI)، كما يمكن أن يشتعل بشرارة طارئة. وبالاضافة الى ذلك فان البطارية يجب أن تبقى في وضع قائم كي لا ينسكب منها الحمض، وهي أيضا ثقيلة الوزن وتحتل حجمًا كبيرًا بالمقارنة مع البطاريات الجافة. كما يضيع بعض الماء من البطارية بالتبخر والتفكك، ولذلك يجب أن يعوض عنه بين فترة وأخرى.

لهذه الاسباب طورت منذ عام 1960 بعض المدخرات الحديثة التي تتلافى بعض السيئات السابقة. واكثر هذه المدخرات الحديثة استعمالاً بطارية النيكل ـ كادميوم القلوية التي تُستعمل في الحاسبات، الحلّاقات الكهربائية والمصابيح الضوئية. وتُمثَّل هذه الخلية كما يلي :

$$Cd_{(s)} \mid CdO_{(s)} \mid KOH_{(aq)} \mid Ni_2O_{3(s)} , Ni(OH)_{2(s)} \mid Ni_{(s)}$$

ونصفا التفاعل الحادثان على المسريين هما :

(آنود) $Cd + 2OH^- \rightleftharpoons CdO + H_2O + 2e^-$

(كاثود) $Ni_2O_3 + 3H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

ويبلغ كمون هذه الخلية حوالي 1,2 فولط.

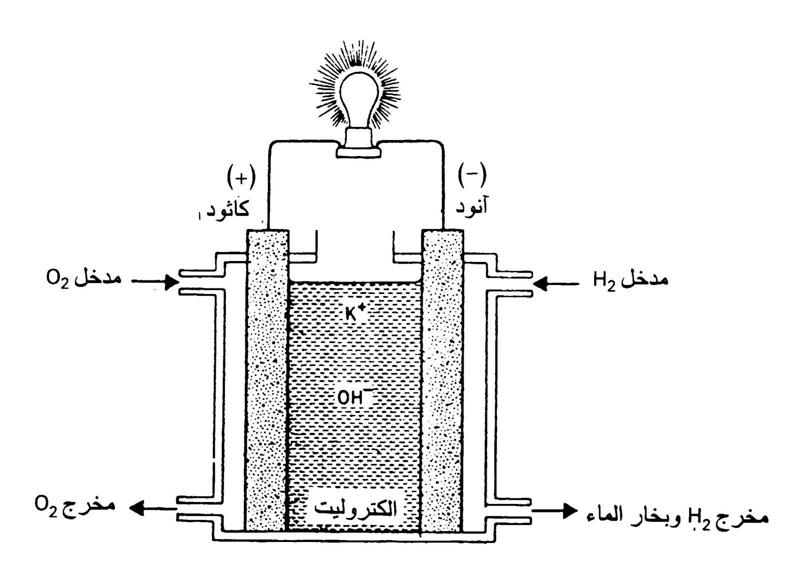
لقد استعملت المدخرات الرصاصية ولا تزال كمصدر للطاقة الكهربائية الضرورية لتشغيل سيارات صغيرة (لا لبدء تشغيل السيارة فقط بل لتموينها بالطاقة الضرورية بدلا من الغازولين أو مشتقات البترول الأخرى) لمسافات قصيرة. ويكمن عيب المدخرة في هذا المجال في وزنها وحجمها الكبيرين، الأمر الذي يحد من امكانية استخدامها لتوفير الطاقة لسيارة تسير مسرعةً مسافات طويلة. وثمة ابحاث نشطة جارية في كثير من بلدان العالم الصناعي لتوفير مدخرات صغيرة ومناسبة من أجل تحقيق سيارات تعمل بالطاقة الكهربائية بدلا من الغازولين.

خلايا الوقود Fuel Cells

إن إحراق أنواع الوقود المختلفة لتوليد الكهرباء عن طريق العنفات عملية غير مجدية من وجهة نظر الطاقة. فحتى معامل توليد الكهرباء الحديثة لا تحوِّل سوى 35 % من طاقة الوقود النظرية الى طاقة كهربائية، ويضيع الباقي على شكل حرارة. ويحصل الشيء ذاته في السيارة عند حرق الغازولين وتوليد طاقة حركية.

ولهذا السبب برزت في السنوات الاخيرة فكرة « احتراق » الوقود في خلية غلفانية بدلا من احراقه لتوليد البخار أو تسخين الهواء لدفع العنفات، وذلك في شروط شبه عكوسة بحيث يرتفع مردود الوقود الى حوالي 75 % .

يبين الشكل (4 ـ 10) خلية وقود قائمة على الهيدروجين والأوكسيجين. والالكتروليت في هذه الخلية محلول من هيدروكسيد البوتاسيوم المركز الحار، موجود في الحجرة المركزية بتماس مع مسريين مساميين مصنوعين من النيكل أو من الكربون.



الشكل (4 ـ 10) :
خلية وقود قائمة على الهيدروجين والأوكسيجين

يمرر الهيدروجين والاوكسيجين الغازيان تحت الضغط بحيث يكونان بتماس مع المساري. فعلى الكاثود يُختزل الأوكسيجين :

$$O_{2(g)} + 2\,H_2O + 4e^- \longrightarrow 4\,OH^-_{(aq)}$$

وعلى الأنود يتأكسد الهيدروجين متحولا الى ماء :

$$H_2 + 2\,OH^-_{(aq)} \longrightarrow 2\,H_2O + 2e^-$$

ويكون التفاعل الاجمالي في هذه الخلية :

$$2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,H_2O$$

ويغادر جزء من الماء المتكون في الخلية عن طريق الهيدروجين الغازي الدوَّار.

ان فوائد مثل هذه الخلية واضحة. فالمساري لا تُستهلك، كما أن الوقود يغذي الخلية بصورة مستمرة لانتاج الكهرباء، بالاضافة الى المردود المرتفع.

لقد استعملت الخلايات الوقودية كمصدر للطاقة الكهربائية في السفن الفضائية، حيث توجد لها ميزة اضافية تتمثل في توليد ماء الشرب لملاحي الفضاء. وتكمن سيئات هذا النوع من الخلايا في ارتفاع الكلفة والحجم الكبير. ولكن الابحاث جارية لتطوير هذا النوع من الخلايا وخصوصا باستعمال الطاقة الشمسية لتفكيك الماء وتوليد الهيدروجين والاوكسيجين لاستعماله في هذه الخلايا، بحيث تكون النتيجة النهائية تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية بطريقة نظيفة ومعقولة الكلفة.

20.4 ـ التآكل Corrosion أسبابه وطرق حماية المعادن منه

أن تأكسد اغلب المعادن عملية تلقائية في درجات الحرارة العادية. وتأكسد المعادن بتأثير المحيط الموجودة فيه يدعى تآكلا، وفي حالة الحديد نقول أن هذا المعدن أصابه الصدأ عندما يبدأ التآكل فيه. ويعود اكثر انواع التآكل شيوعا الى فعل الوسط الذي يوجد فيه المعدن، سواء كان هذا الوسط جوًا هوائيا جافا أو رطبا، أو كان وسطًا مائيًا يحوي أو لا يحوي مواد مختلفة منحلة فيه، أو كان تربةً معينة طمرت تحتها آلاف الاطنان من الانابيب التي تنقل البترول أو الغاز مثلا. يؤدي هذا التآكل، وخصوصا في حالة الحديد، الى خسائر هائلة تقدر بعشرات آلاف بلايين الدولارات كل عام. فالحديد (أو الفولاذ) مادة بنائية اساسية بسبب متانته وصلابته ولكن أكاسيده ليست كذلك. فالجسر ينهار عندما يصدأ، وكذلك فان الفضة والنحاس يفقدان بريقهما ولمعانهما عندما تتأكسد الطبقة السطحية. ان منع التآكل بصورة كاملة عملية مستحيلة، ولكن يمكن باتخاذ بعض الاحتياطات تقليل الأضرار الناجمة عنه قدر الامكان، أو اطالة عمر المعدن، المعرض للتآكل، لأكبر فترة ممكنة. ولكي يتحقق ذلك يجب أولًا فهم عملية التآكل.

فعندما يتأكسد معدن ما يجب أن يفقد الكترونا أو أكثر. والطريق لذلك يتوافر في خلية كهركيميائية يلعب فيها المعدن دور الأنود. ولهذا فان أية منظومة تؤلف خلية كهركيميائية يلعب فيها الحديد مثلا دور الأنود ستؤدي الى التآكل، مهما كانت هذه الخلية غير مألوفة. والأجزاء الضرورية لهذه الخلية هي :

1 ـ معدن ما (أو كربون) يمكن أن يشكل كاثودًا بالنسبة للحديد الذي هو الأنود. ولا ضرورة لأن يكون هذا الكاثود معدنا آخر، اذ يمكن أن يكون ببساطة طرفًا آخر من الحديد ذاته.

وبمعنى آخر فان قطعة من الحديد، كمسمار مثلا، يمكن أن يكون أحد طرفيها كاثودًا والطرف الآخر آنودًا. ويكفي أن يوجد تغير بسيط في التركيب الكيماوي، أو حتى الاجهاد الميكانيكي للوصول الى هذه النتيجة. وهكذا فان المسمار الذي يتعرض عادة للاجهاد من طرفيه يؤلف خلية كهركيميائية (الشكل 4 ـ 11).

المنطقة غير المُجهدة : كاثود

مناطق الاجهاد الميكانيكي : آنود

الشكل (4 ـ 11)
المناطق الآنودية والكاثودية في مسمار حديدي

2 ـ ناقل معدنى بين المسريين : يتوافر ذلك ببساطة فى قطعة الحديدة ذاتها.

3 ـ طريق مناسب للايونات كي تهاجر عبره من مسرى لآخر : يتوافر ذلك في أي الكتروليت يوجد بتماس مع الحديد مثل المياه المالحة مثلا. وفي الواقع فان أي « ماء » أو « رطوبة » متوافرة بتماس الحديد أو في الجو المحيط به يمكن أن تقوم بهذا الدور. ذلك أن هذا الماء سيحل مقدرارا كافيا من المواد الايونية أو غير الايونية من الوسط الذي يوجد فيه الحديد مشكلًا الالكتروليت المطلوب. وليس ثمة حاجة لكمية ضخمة من الالكتروليت في هذا المجال. وفي الواقع فان سطحًا مساميًا رطبا، كالتربة أو الخشب، يوفر الالكتروليت المطلوب. وببساطة فانه حتى الطبقة الرقيقة من الماء التي تتوضع على الحديد، من جو رطب، تكفي لتأمين هذا الشرط.

إن النظرية العامة المقبولة في موضوع تآكل الحديد تقول بأن الحديد يتأكسد الى Fe^{2+} بواسطة ايون الهيدروجين H^+ أو الماء :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad (2)$$

واذا كان تركيز H^+ عاليا انطلقت فقاعات الهيدروجين. أما في التآكل عن طريق المياه الطبيعية فان المؤكسد هو غادة الاوكسيجين المنحل في الماء :

$$4H^+ + O_2 + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \quad (3)$$

وهذا الاوكسيجين يؤكسد Fe^{2+} أيضًا محولًا إياه الى أوكسيد الحديد (III) المميه (المائي) الذي هو الصدأ ذاته :

$$4Fe^{2+} + O_2 + (4 + 2x)H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3(H_2O)_x + 8H^+ \quad (4)$$

وهكذا فان ايونات الهيدروجين الضرورية لنصف التفاعلين (2) أو (3) تتولد من جديد عن طريق نصف التفاعل (4) بحيث أن هذه الايونات تلعب، نتيجة لذلك، دور الوسيط (الحفّاز) في عملية التآكل، إذ أنها تسرع التفاعل دون أن تُستهلك. أما CO_2 الموجود بصورة شبه دائمة في المياه الطبيعية فانه يزيد بدوره تركيز H^+ عن طريق تأينه الخفيف في الماء، مساهما بذلك في عملية التآكل :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

ان تآكل الآنابيب المصنوعة من الحديد أو الفولاذ يتزايد سرعةً اذا كان الانبوب الحديدي في تماس مع انبوب نحاسي أو مع أي معدن آخر أقل نشاطا من الحديد (تحت الحديد في سلسلة كمونات الاختزال المعيارية). فهنا يحصل نصف التفاعل (1) على الحديد، بينما يحصل نصف التفاعل (3) بصورة رئيسية على النحاس. وعندما يكون الحديد هو المعدن الوحيد الموجود فان التفاعل (1) يحصل في المواضع الأنودية فتتآكل هذه المواضع، بينما يحصل التفاعل (3) في المواضع الكاثودية فلا تتآكل.

وعندما يوجد الحديد في تماس مع معدن أكثر فاعلية من الحديد (فوق الحديد في سلسلة كمونات الاختزال المعيارية) فان المعدن الاكثر فاعلية (كالزنك أو المغنيزيوم) هو الذي يتآكل بدلا من الحديد الذي سيُحمى من التآكل في تلك المواضع. ويقال هنا ان الحديد أصبح كاثوديا. ويسمى المعدن الفعال بالمقابل « **آنود التضحية** » لأنه ضحى بنفسه حمايةً للحديد ! ويمكن الوصول الى ذات النتيجة باستعمال منبع كهربائي صغير يوصل طرفه السالب بالحديد وطرفه الموجب بمسرى آخر مستقل يغمس في الماء أو في الأرض بجوار أنابيب الحديد. وتستعمل هذه الطرق كثيرا لحماية مستودعات المياه والسفن وأنابيب نقل البترول والماء والغاز سواءً المدفونة تحت الأرض أم الموجودة فوقها.

وهكذا فان الحديد المغلفن Galvanized iron عبارة عن حديد مطلي بطبقة من الزنك تلعب دور آنود تضحية وتحمي الحديد من التآكل حتى ولو حصل ثقب فيه. أما اذا طُلي الحديد بمعدن أقل فاعلية منه (كالفضة أو النحاس أو القصدير) فان ثقبا صغيرا أو خدشا في الطبقة السطحية يؤدي الى تآكل الحديد بسرعة حيث أنه هو الذي يلعب دور آنود تضحية في هذه الحالة.

يشكل كثير من المعادن عند بداية التآكل طبقة رقيقة كتيمة من الأوكسيد ملتصقة بسطح المعدن، الأمر الذي يمنع استمرار عملية التآكل. وهذا ما يحصل عادة في حالة الالمنيوم والكوبالت والكروم والنيكل. فهذه المعادن تعتبر مقاومة للتآكل في الظروف العادية رغم أن الالمنيوم والكروم اكثر فاعلية من الحديد. ويمكن أيضا أن تتشكل طبقة كتيمة، تمنع استمرار التآكل على كثير من المعادن بما فيها الحديد اذا عولج المعدن بمؤكسد قوي مثل حمض النتروجين HNO_3 (V) أو Pb_3O_4 أو باستعمال المعدن كآنود في عملية تحلل كهربائي يستعمل فيها تيار شديد. ويقال بأن المعدن يكتسب، في مثل هذه الاحوال، صفة عدم التأثر Passivity.

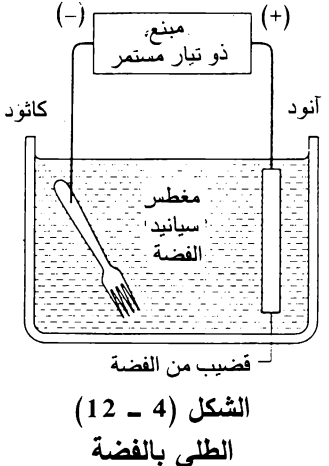
ويُعتقد بأن هذه الصفة تعزى الى تشكل طبقة من اوكسيد الحديد، سماكتها جزيء واحد، على السطح، أو الى امتزاز ثنائي أوكسيد النتروجين على سطح المعدن. ومع الأسف فان هذه الميزة المكتسبة تزول بسهولة عندما تلامس الحديد الذي اكتسب هذه الصفة قطعة حديد عادية.

21.4 ـ تطبيقات الالكتروليز (التحلل الكهربائي)

للتحلل الكهربائي تطبيقات صناعية بالغة الاهمية نورد فيما يلي أبرزها :

أ) الطلي الكهربائي

ان توضع طبقة رقيقة من معدن معين على سطح جسم معدني من نوع آخر عملية تقنية معروفة تهدف اما الى اعطاء الجسم المعدني مظهرا مفضلا أو الى حمايته من التآكل. مثال ذلك طلي الفولاذ بالكروم، وطلي المعادن الرخيصة نسبيا بالذهب والفضة كما هو الأمر في الملاعق والشوك والصحون وغيرها. ويتراوح سمك المعدن المتوضع في هذه الأحوال بين 0,03 و 0,05 ملم.



الشكل (4 ـ 12)
الطلي بالفضة

يبين الشكل (4 ـ 12) الجهاز المستعمل في مثل هذه الاحوال. ففي حالة الطلي بالفضة تكون النتيجة انتقال الفضة من الآنود الى الكاثود. وبالرغم من أنه يمكن نظريا استعمال أي ملح من أملاح الفضة المنحلة للقيام بدور الالكتروليت في المغطس إلا أنه وجد أن المغطس الحاوي لأيون السيانيد CN^- هو الافضل لأنه يؤدي الى توضع طبقة لماعة وناعمة من الفضة تلتصق بشدة بالكاثود المراد طليه.
ويتطبق الأمر ذاته على الذهب والكادميوم. أما النيكل فيفضل الطلي به من محلول كبريتات النيكل ويطلى بالكروم من محلول حمض الكروم H_2CrO_4(VI).

ب) انتاج الالمنيوم

كان الالمنيوم حتى نهاية القرن التاسع عشر من المعادن الثمينة. الا أن تشارلز هول Charles Hall وبول هيرولت Paul Herault تمكنا، عام 1886، بصورة مستقلة عن بعضهما، من وضع أسس طريقة رخيصة نسبيا لاستخلاص الالمنيوم من أهم فلزاته وهو البوكسيت الحاوي على Al_2O_3 غير النقي. وتعود صعوبة استخلاص الالمنيوم من هذا الفلز بالطرق الكيماوية الى أنه لا يمكن اختزال Al_2O_3 بواسطة الكربون في أية درجة حرارة عملية.

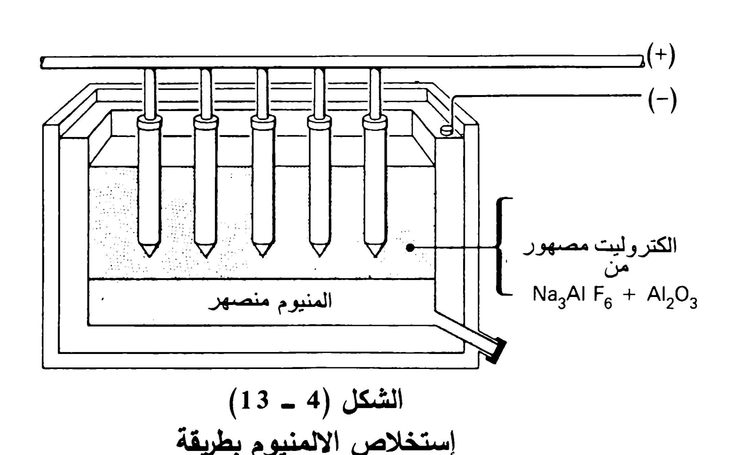
تقوم طريقة هول ـ هيرولت على اختزال Al_2O_3 بطريقة كهربائية، الأمر الذي يتطلب مذيبا مناسبا لهذا الاوكسيد، لا يتحلل كهربائيًا عند المساوي ولكنه يسمح بالتفكك الايوني للاوكسيد. والمذيب المستعمل لهذه العملية هو الكريوليت $Na_3Al\ F_6$ Cryolite الذي ينصهر في درجة حرارة منخفضة نسبيا ويصبح قادرا عندئذ على حل Al_2O_3 وتحويله الى ايونات :

$$Al_2O_3 \longrightarrow 2\ Al^{2+} + 3\ O^{2-}$$

بهذا الشكل يصبح Al_2O_3 على شكل ايونات، دون الحاجة الى صهره. ذلك أن عملية الصهر هذه تتطلب درجة حرارة تفوق 2000° م، الأمر الذي يجعل عملية التحلل الكهربائي غير ممكنة عمليًا.

يُنقّى البوكسيت أولًا من الشوائب الموجودة فيه، والتي هي السيليكات وأوكسيد الحديد الثلاثي بصورة رئيسية. ويتم ذلك عن طريق حل البوكسيت في محلول حار من NaOH يحلُّ Al_2O_3 فقط بسبب صفته المذبذبة amphoteric. يُبرَّد المحلول بعد ذلك فيعود Al_2O_3 الى الترسب. وبعد فصله يجفف بصورة كاملة لأن أي ماء يبقى فيه يمكن أن يتحلل كهربائيا قبل Al_2O_3.

ويتم التحلل الكهربائي لصهارة Al_2O_3 النقي في الكريوليت باستعمال قضبان من الكربون كآنود، (الشكل 4 ـ 13) ومصهور الالمنيوم الناتج ذاته ككاثود. ويتفاعل جزء من الاوكسيجين المنطلق عند الآنود مع قضبان الكربون مؤديًا الى تلاشيها تدريجيا.



الشكل (4 ـ 13)
إستخلاص الالمنيوم بطريقة
هول ـ هيرولت

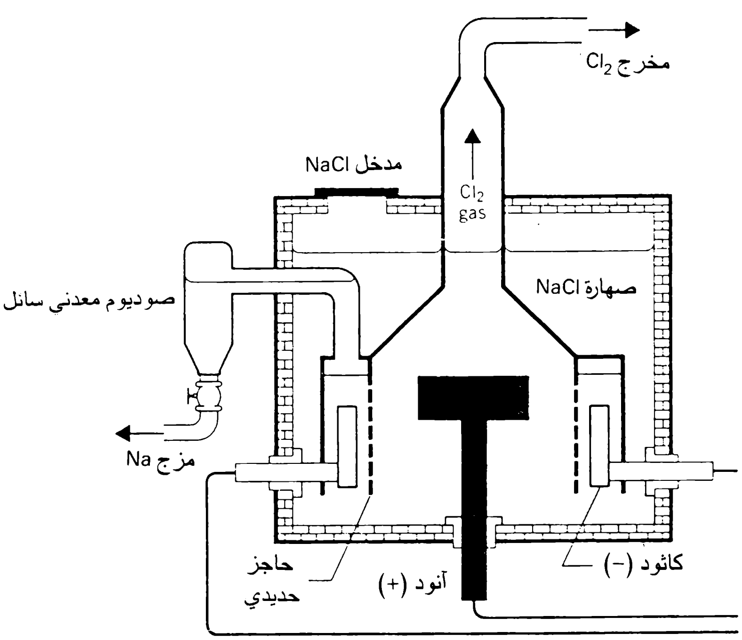
يتطلب الاستخلاص الصناعي للالمنيوم بهذه الطريقة مقادير هائلة من الطاقة الكهربائية، كما أنه يؤدي الى العديد من مشاكل التلوث. ولذلك فان إعادة تدوير Recycling الالمنيوم، أي استعماله من جديد، يجب أن تحظى بالافضليةمن وجهتي نظر حفظ الطاقة ومنع التلوث.

جـ) انتاج المغنيزيوم

يتميز المغنيزيوم بخفة وزنه، بالاضافة الى بعض الصفات الأخرى المرغوبة فيه. ولذلك فان ثمة حاجة لانتاجه صناعيًا. وبما أن ما البحر مستودع ضخم لايونات المغنيزيوم (الثالث في الوفرة المولية بعد ايونات الصوديوم والكلوريد) لذلك فان انتاجه صناعيا يجب أن يبدأ من هذا المنبع. على هذا الأساس يُقَلّون ماء البحر أولًا حيث يترسب $Mg(OH)_2$ ، ثم يُفصل الراسب ويُحل بحمض الهيدرو كلوريك HCl. وبعد تبخير المحلول وتجفيف $MgCl_2$ الناتج يُصهر هذا الملح ويحلل كهربائيا حيث ينتج المعدن على الكاثود وغاز الكلور على الآنود.

د) انتاج الصوديوم

بما أن كلوريد الصوديوم ينصهر في درجة حرارة متوسطة (حوالي 800° م) فلا حاجة لمذيب، بعكس حالة الالمنيوم. وعلى هذا الأساس فان استحصال الصوديوم يتم عن طريق التحلل الكهربائي لمصهور ملح الطعام. ولكن ناتجي عملية التحلل يجب أن يكونا بعيدين عن بعضهما أثناء العملية، والا عاد الصوديوم وتفاعل بعنف مع الكلور ليتكون كلوريد الصوديوم من جديد. ويتم هذا الفصل بأفضل وجه في خلية داونز Downs Cell التي يوضحها الشكل (4 ـ 14).



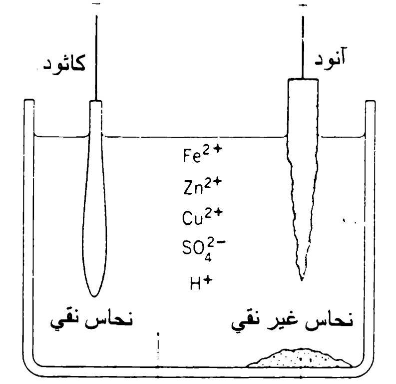
الشكل (4 ـ 14)
مقطع عرضي لخلية داونز المستعملة للتحلل الكهربائي لصهارة كلوريد الصوديوم NaCl

الكاثود في هذه الخلية حلقة دائرية من الحديد تحيط بالأنود المصنوع من الغرافيت. وتفصل المسريين عن بعضهما شبكة حديدية تُؤمِّن عدم امتزاج منتجات التحلل مع بعضها.

هـ) تنقية النحاس

لا تزيد نقاوة النحاس، المستحصل من فلزات هذا المعدن بطرق كيماوية، عن 99 % . وقد وجد أن الشوائب الموجودة فيه تتألف بصورة رئيسية من الفضة والذهب والبلاتين والحديد والزنك. وهذه الشوائب تُنقص الناقلية الكهربائية للنحاس بصورة محسوسة بحيث يتوجب تخليص النحاس من هذه المعادن التي تشوبه قبل تحويله الى اسلاك ناقلة للكهرباء.

ويوضح الشكل (4 ـ 15) مبدأ الطريقة المستعملة لانجاز هذه التنقية. (راجع التمرين الموجود في نهاية الفقرة 4 ـ 17). فالنحاس غير النقي يقوم بدور الأنود في خلية التحلل الكهربائي التي تحوي محلولا من كبريتات النحاس وحمض الكبريت (VI). أما الكاثود فهو صفيحة رقيقة ونقية جدًا من النحاس.



شكل (4 ـ 15)

تنقية النحاس بطريقة التحلل الكهربائي

عندما تعمل الخلية بتطبيق كمون مناسب على مسرييها يتأكسد النحاس عند الأنود (أي ينحل) وكذلك المعادن الأسهل تأكسدًا منه (أي الزنك والحديد). أما المعادن الأقل فاعلية (الذهب والفضة والبلاتين) فانها تتوضع في أسفل الوعاء. وعند الكاثود تُختزل ايونات النحاس فقط، دون ايونات الزنك والحديد لأن هذه الاخيرة أصعب اختزالا من ايونات النحاس. وهكذا تكون نتيجة العملية الانحلال التدريجي لأنود النحاس غير النقي وتوضع النحاس النقي على الكاثود. وتبلغ نقاوة النحاس الناتج بهذه الطريقة 99,95 % ، أما المادة التي تتراكم في اسفل وعاء التحلل فانها تؤخذ بصورة دورية من الوعاء ويستخلص منها الفضة والذهب والبلاتين. وقد وجد أن قيمة المعادن الثمينة التي تسترد بهذه الطريقة تعوض عن أكلاف عملية التنقية بكاملها.

و) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم

تعد هذه العملية من اهم التطبيقات التجارية المفيدة للتحلل الكهربائي لأنه تنتج عنها مواد أساسية عديدة وكثيرة الاستعمال. الأنود في خلية التحلل الكهربائي هنا من الغرافيت، ويجري عليه نصف التفاعل :

$$2\,Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

أما الكاثود فمن الحديد أو البلاتين، ويجري عليه نصف التفاعل :

$$2\,H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)}$$

ويكون التفاعل الاجمالي :

$$2\,H_2O + 2\,Cl^-_{(aq)} \xrightarrow{\text{تحلل كهربائي}} H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)}$$

وبمعنى آخر فان NaCl يتحول الى NaOH مع انتاج غازي الهيدروجين والكلور أيضا. وهذه المواد الثلاثة رفيعة الأهمية الصناعية : فالهيدروجين لصناعة الأمونيا وهدرجة الزيوت، والكلور لتنقية المياه وصناعة المواد البلاستيكية والمذيبات، وهيدروكسيد الصوديوم لصناعة الصابون والورق وتنقية فلز البوكسيت، وغيرها من الاستعمالات الأخرى. وبالاضافة الى ذلك فان تحريك ومزج نواتج عملية التحلل الكهربائي يؤديان الى تفاعل الكلور الناتج عند الآنود مع ايونات الهيدروكسيد الناتجة عند الكاثود :

$$Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow Cl^- + O\,Cl^- + H_2O$$

وبمعنى آخر فان الكلور يتحول الى ايون الهيبوكلوريت $O\,Cl^-$ الذي يمثل المادة الأساسية في كثير من السوائل المنظفة والمحاليل القاصرة Bleaching Solutions.

مسائل وتمارين حول الفصل الرابع

1.4 ـ احسب عدد أكسدة :

البروم في $NaBrO_3$ ، النيتروجين في N_2O_4 ، القصدير في Na_2SnO_2 ، الكربون في $C_2O_4H_2$ ، الكبريت في $Na_2S_2O_3$ ، الهيدروجين في NaH ، النحاس في $CuCl_4^{2-}$ ، الكبريت في SO_3^{2-} ، الالمنيوم في $Al(OH)_6^{3-}$.

2.4 ـ أي التفاعلات التالية تفاعل اكسدة ـ اختزل :

$$NaOCl + HCl + NaI \rightleftharpoons NaCl + I_2 + H_2O$$
$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$P_4 + OH^- + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_2^- + PH_3$$
$$C_6H_6 + Br_2 \rightleftharpoons C_6H_5Br + HBr$$
$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$
$$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,OH^-$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$$

وازن كل معادلة غير موازنة مما سبق، وعين المؤكسد والمختزل في كل معادلة اكسدة ـ اختزال.

3.4 ـ وازن المعادلات التالية :

$$O_3I^- + SO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons I^2 + SO_4^{2-} + H_2O$$
$$Cl^- + NO_3^- + H^+ \rightleftharpoons NOCl + Cl_2 + H_2O$$
$$Bi + HNO_3 \rightleftharpoons Bi(NO_3)_3 + NO + H_2O$$
$$Se_2Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + H_2SeO_3 + Se$$
$$SnCl_2 + H_2SO_3 + HCl \rightleftharpoons SnCl_4 + H_2S + H_2O$$
$$Sb_2S_5 + HNO_3 \rightleftharpoons Sb_2O_5 + H_2SO_4 + NO + H_2O$$
$$NiS + Cl^- + NO_3^- + H^+ \rightleftharpoons NiCl_4^{2-} + S + NO + H_2O$$
$$Mn^{2+} + ClO_3^- \rightleftharpoons MnO_2 + ClO_2$$
$$KMnO_4 + H_2O_2 + HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + O_2 + KCl + H_2O$$
$$HAsO_2 + Ce^{4+} + H_2O \rightleftharpoons HAsO_3 + Ce^{3+} + H^+$$
$$Fe^{2+} + NO_3^- + H^+ \rightleftharpoons NO + Fe^{3+} + H_2O$$
$$Au + HNO_3 + HCl \rightleftharpoons AuCl_4^- + N_2O_4 + H^2 + H_2O$$

ما هو الوزن المكافىء لكل من المادة المؤكسدة والمادة المختزلة في التفاعلات : الأول والخامس والتاسع والعاشر ؟

4.4 ـ وازن التفاعلات التالية الجارية في محلول حمضي (يمكن اضافة H^+ و/أو H_2O الى طرف المعادلة أو طرفيها :

$I^- + H_2SO_4$ (حار ومركّز) $\rightleftharpoons I^2 + SO_2$

$Ag + NO_3^- \rightleftharpoons Ag^+ + NO$

$CuS + NO_3^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$

$Zn + NO_3^- \rightleftharpoons Zn^{2+} + NH_4^+$

$ClO_3^- + As_2S_3 \rightleftharpoons Cl^- + H_2AsO_4^- + SO_4^{2-}$

$Cr_2O_7^{2+} + C_2H_4O \rightleftharpoons C_2H_4O_2 + Cr^{3+}$

$MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + MnO_4^-$

$H_2S_2O_3 \rightleftharpoons S + HSO_4^-$

$H_4IO_6^- + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

$SO_4^{2-} + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_2$

5.4 ـ وازن التفاعلات التالية الجارية في وسط قلوي (يمكن اضافة OH^- و/أو H_2O الى طرف المعادلة أو طرفيها) :

$OCl^- + CrO_2^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + Cl^-$

$PbO_2 + Cl^- \rightleftharpoons OCl^- + Pb(OH)_3^-$

$Al + NO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + NH_3$

$Ag_2S + CN^- + O_2 \rightleftharpoons S + Ag(CN)_2^-$

$O_3Cl^- + N_2H_4 \rightleftharpoons NO + Cl^-$

$CrO_4^{2-} + S^{2-} \rightleftharpoons S + CrO_2^-$

$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2 + CO_2$

$NiO_2 + Mn(OH)_2 \rightleftharpoons Mn_2O_3 + Ni(OH)_2$

$Fe_3O_4 + MnO_4^- \rightleftharpoons Fe_2O_3 + MnO_2$

$WO_3 + CN^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-} + O_2$

6.4 ـ فوق أوكسيد الهيدروجين (الماء الأوكسيجيني) H_2O_2 مادة معروفة بصفاتها المؤكسدة. هل يمكن أن تلعب هذه المادة دور المُختزِل ؟
اذا علم أن E^o لنصف التفاعل : $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$
يساوي 0,68 فولط فاذكر، بالرجوع الى جدول كمونات الاختزال، مادة تستطيع اكسدة H_2O_2 واطلاق الاوكسيجين منه.

7.4 ـ استعمل قيم E^o من جدول كمونات الاختزال لمعرفة فيما اذا كان الكوبالت ينحل في محلول 1 M من الحمض H^+. هل ينحل الكوبالت في محلول 1 M من كبريتات الزنك ؟

8.4 ـ استعن بجدول كمونات الاختزال لمعرفة من يستطيع اكسدة ايون البروميد من بين المواد التالية في محلول مائي : MnO_4^- ، Ni^{2+} ، H^+ ، $Cl_{2(g)}$.

9.4 ـ استعن بجدول كمونات الاختزال لتقدير صحة أو خطأ كل من العبارات التالية :
أ) يستطيع الحديدة اختزال Fe^{3+} الى Fe^{2+}.
ب) يحرر النحاس الهيدروجين من الحمض HNO_3.
جـ) يستطيع الأوكسيجين، في الهواء الرطب، اكسدة Fe^{2+} الى Fe^{3+}.
د) يستطيع النيكل اختزال Sn^{2+} الى Sn ولكنه لا يستطيع اختزال Co^{2+} الى Co.

10.4 ـ لدينا المواد التالية : H_2O ، H^+ ، Cu ، I^- ، Mg^{2+} ، Al استعن بجدول كمونات الاختزال العيارية كي تعين من بين هذه المواد :
أ) أقوى مادة مختزلة، ب) أقوى مادة مؤكسدة، جـ) أضعف مادة مختزلة، د) أضعف مادة مؤكسدة.

11.4 ـ يزيح الالمنيوم القصدير من محاليله وفقا للمعادلة :

$$2\,Al_{(s)} + 3\,Sn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\,Al^{3-}_{(aq)} + 3\,Sn_{(s)}$$

ماهما نصفا التفاعل الحاصلان في خلية غلفانية يجري فيها التفاعل السابق ؟ أي المعدنين هو الكاثود وأيهما هو الأنود ؟. احسب الكمون المعياري لهذه الخلية.

12.4 ـ كم ميليلترا من الهيدروجين الغازي ينتج في الشروط المعيارية عند الكاثود، من تحلل الماء كهربائيا بمرور تيار شدته 1,5 أمبير لفترة خمس دقائق ؟

13.4 ـ حلل محلول كلوريد الصوديوم المائي بتيار شدته 3 أمبير لمدة عشر دقائق. كم ميليلترا من محلول HCl الذي تركيزه 0,5 M يلزم لمعادلة المحلول الناتج ؟

14.4 ـ تُنتج خلية تحلل كهربائي ضخمة الالمنيوم من Al_2O_3 وفق طريقة هول ـ هيرولت، بمعدل 409 كغ من المعدن كل 24 ساعة. ما هي شدة التيار الكهربائي الضرورية لهذه العلمية.

15.4 ـ عين، اعتمادا على نصفي التفاعل التاليين، تفاعل الخلية الغلفانية وكمونها المعياري :

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O \qquad E^o = 1,44\,V$$

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\,I^- \qquad E^o = 0,54\,V$$

16.4 ـ استعن بجدول كمونات الاختزال المعيارية لمعرفة فيما اذا كان التفاعل التالي تلقائيا :

$$Cl_2 + Br_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Br^-_{(aq)} + 2\,HOCl_{(aq)} + 2\,H^+$$

17.4 ـ وازن التفاعل التالي أولا ثُم احسب $\triangle G^o$ علما بأن $E^o_{\text{خلية}} = 1,69\,V$

$$MnO_4^- + HCOOH + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

18.4 ـ احسب $\triangle G^o$ للتفاعل التالي كما هو مكتوب معتمدًا على جدول كمونات الاختزال العيارية :

$$2\,Br^-_{(aq)} + I_{2(s)} \longrightarrow 2\,I^-_{(aq)} + Br_{2(aq)}$$

19.4 ـ ما هي قيمة K_c للتوازن التالي :

$$2\,AgI + Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2\,Ag + 2\,I^-$$

علما بأن : $E^o_{\text{خلية}} = -\,0{,}015\ V$

20.4 ـ اذا كان لدينا نصفا التفاعل التاليان :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad E^o = 1{,}335\ V$$

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 5e^- \longrightarrow 1/2\,I_2 + 3\,H_2O \qquad E^o = 1{,}20\ V$$

فيطلب أولا موازنة التفاعل :

$$Cr_2O_7^{2-} + I_2 + H^+ \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + IO_3^- + H_2O$$

ثم حساب E^o لتفاعل الخلية الغلفانية التي يجري فيها التفاعل السابق، وبعد ذلك حساب كمون الخلية في التراكيز التالية :

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}1\ M\ ,\ [H^+] = 10^{-2}\ M\ ,\ [IO_3^-] = 10^{-3}\ M\ ,\ [Cr^{3+}] = 10^{-4}\ M$$

ما هي قيمة K_c للتفاعل السابق ؟

21.4 ـ يحلل كهربائيا محلول مائي من $Fe\,SO_4$ و H_2SO_4 في الدرجة 25° م، باستعمال مسريين من البلاتين. بافتراض أن الايون SO_4^{2-} خامل في عمليات التحلل الكهربائي وأن $E = E^o$ ، ما هو نصف التفاعل الحاصل على الأنود ؟ النصف الحاصل على الكاثود ؟ ما هو اصغر كمون ضروري لحدوث ذلك ؟

22.4 ـ لدينا الخلية : $P_t\,|\,H_{2\,(9,\ 1,00\ atm)}\,|\,HBr_{(aq)}\,|\,Ag\,Br\,|\,Ag$

أ) اكتب تفاعل الخلية، ب) احسب $E^o_{\text{خلية}}$ في الدرجة 25° م علما بأن E^o لنصف التفاعل $Ag\,Br + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$ تساوي 0,071 فولط، جـ) اذا كانت E تساوي 0,25 فولط في الدرجة 25° م فاحسب تركيز HBr.

23.4 ـ احسب الكمون الاصغري الضروري لتحقيق كل من التفاعلين التاليين :

$$Cd^{2+}{}_{(1M)} + H_2O \rightleftharpoons Cd_{(s)} + 2\,H^{+2}{}_{(1M)} + 1/2\,O_{2\,(1\,atm)}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_{2\,(1\,atm)} + 1/2\,O_{2\,(1\,atm)}$$

اذا ازداد الكمون المطبق على الخلية بالتدريج بدأ من الصفر فأي التفاعلين السابقين يحصل قبل الآخر ؟

24.4 ـ أ) اكتب تفاعل الخلية : $Sn \mid Sn^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$

ب) احسب كمونها المعياري.

جـ) احسب كمون الخلية عندما يكون : $[Sn^{2+}] = 10^{-3}$ M و$[Pb^{2+}] = (1M)$

د) احسب كمون الخلية عندما يكون :$[Sn^{2+}] = (1M)$ و $[Pb^{2+}] = 10^{-3}$ M.

لاحظ الفرق في النتيجة بين (جـ) و (د) وبيِّن اثر ذلك على قيمة مميز التفاعل Q.

هـ) احسب قيمة ثابت التوازن K_c.

25.4 ـ وازن التفاعل التالي بالطريقة التي تختارها :

$$MnCl_2 + PbO_2 + HNO_3 \longrightarrow HMnO_4 + Cl_2 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

أ) اذا كان لدينا في بداية التفاعل 10,8 غ من $MnCl_2$ وزيادة من المواد المتفاعلة الأخرى فما هو وزن غاز الكلور المنطلق، وكم مولا من HNO_3 الصافي يلزم لذلك ؟

ب) اذا وجد في وعاء التفاعل 24,0 غ فقط من PbO_2 وكمية زائدة من HNO_3 مع كمية 10,8 غ من $MnCl_2$ فكم يبقى من $MnCl_2$ دون تفاعل ؟

الفصل الخامس

مبادىء الكيمياء التحليلية

مقدمـة

يستعمل الكيميائي طرقا متعددة لتمييز المواد عن بعضها : حالة المادة، النظام أو عدم الانتظام فيها، نوع الارتباط، البنية الالكترونية، الشكل، الثبات وغير ذلك من الصفات المميزة لمادة عن أخرى. كما يمكن أن تستعمل في تعيين هوية المادة نقطة الانصهار، نقطة التجمد، حلولية المادة Solubility وتفاعلات مميزة لهذه المادة دون غيرها. **والتحليل الكيفي Qualitative Analysis هو ذلك الفرع من الكيمياء الذي يبحث في تعيين ماهية العناصر أو الايونات أو المركبات الصرفة الموجودة في المادة المحللة.** وبالمقابل فان **التحليل الكمي Quantitative** يبحث في **كمية العناصر أو المركبات** التي تتألف منها المادة المحللة. وبصورة عامة فان الكيمياء التحليلية تصف الطرق والأجهزة المستعملة في تحديد هوية المواد الموجودة في العينة، وكذلك قياس كمياتها. وعلى ذلك فان مجال هذا الفرع من الكيمياء واسع جدًا ومترامي الأبعاد، كما أن المعلومات التي يمكن الحصول عليها من التحليل غاية في الضخامة والأهمية.

فما هو تركيب الصخور القمرية وتربة كوكب المريخ ؟ وهل تحوي هذه التربة جزيئات كربون ـ هيدروجين ضخمة من النوع الذي يميز الحياة على سطح الأرض ؟ وكم يوجد من مركبات الزئبق في لتر واحد من ماء البحيرة التي اقيم بالقرب منها معمل يلقي بفضلاته فيها ؟ وما هي صيغة ومن ثم بنية تلك المادة الحيوية التي أمكن استخلاصها من نبات معين والتي تفيد في علاج بعض انواع السرطان ؟ وما هو محتوى الهواء الذي نستنشقه من غاز SO_2 السام المنطلق من أحد المصانع ؟

وما هي نسبة السكر في الدم أو البول ؟ وهل يتفق حمض الكبريت (VI) المستورد مع المواصفات المتفق عليها في العقد أم أنه جرى تمديده عمدًا بالماء ؟

تمثل هذه التساؤلات غيضا من فيض، ويتبين منها مدى أهمية الكيمياء التحليلية واتساع مجالها. وقد انعكست هذه الأهمية في **وضع طرق تحليل حديثة معظمها آلي Instrumental**، ظهرت بعد نهاية الحرب العالمية الثانية. وبفضل هذه الطرق والأجهزة

الآلية يمكن الآن تحليل عينات صغيرة جدا يصل حجمها الى 10^{-9} مل بدقة جيدة، كما يمكن تعيين آثار Traces من مواد يصل تركيزها الى جزء بالبليون PPB ، وكذلك تعيين صيغ وبنى مركبات حيوية بالغة التعقيد. ورغم أن اغلب التحاليل الحديثة تجري آليا وبواسطة الأجهزة الا أن **طرق التحليل الكلاسيكية** لا تزال تحتل مكانا مرموقا في الكيمياء. ويقصد بطرق التحليل الكلاسيكية تلك الطرق التي لا تحتاج الى أجهزة خاصة ومعقدة للقيام بالتحليل. وتعتمد هذه الطرق، بصورة رئيسية، على الميزان في طرق التحليل الوزني، وعلى السحاحة Buret في طرق التحليل الحجمي، وعلى ظهور لون مميز أو زواله أو تكون راسب أو انحلاله في طرق التحليل الكيفي. وكثير من هذه الطرق لا يزال مُعتمدًا وموثوقا في المخابر الصناعية والتطبيقية بسبب سهولة الاجراء ورخص التكاليف والدقة الجيدة في النتائج. ولا يعيب هذه الطرق سوى طول الوقت اللازم لاجراء التحليل في بعض الأحيان. أما في المجال الاكاديمي فلا تزال هذه الطرق تُعلَّم لطلاب الكيمياء لأنها تكسب الطالب معرفة أساسية في الكيمياء كما تنمي فيه طريقة التفكير العلمي الموضوعي. وبدون هذه المهارات المكتسبة والفكر العلمي لا يمكن للكيميائي الانتقال الى مرحلة اكثر تقدما في التحليل بوجه خاص وفي كل مجالات الكيمياء الأخرى بوجه عام.

وسنحاول في هذا الفصل استعراض أسس ومبادىء الكيمياء التحليلية الكلاسيكية. ويشمل ذلك طرق التحليل الكيفي غير العضوي، والتحليل الكمي بنوعيه الحجمي والوزني. كما سنحاول في نهاية الفصل إلقاء نظرة سريعة وموجزة حول بعض طرق التحليل الآلي المتعلقة بتعيين نقطة التكافؤ.

1.5 ـ التحليل الكيفي اللاعضوي

لا يمكن تعيين كمية مادة مجهولة قبل تعيين هويتها. فيجب أولا معرفة أن أشابة (سبيكة) الشبه Brass تحوي النحاس والزنك والرصاص والقصدير بصورة رئيسية، قبل محاولة تعيين كم يوجد من هذه العناصر في الأشابة.

هنالك طرق متعددة لكشف هوية العناصر الموجودة في مركب أو المركبات الموجودة في مزيج. وتدعى هذه الطرق عموما بطرق التحليل الكيفي، وهي تختلف باختلاف المادة المفحوصة ودرجة التعقيد في تركيبها. ففي أبسط الحالات يمكن التعرف على بعض المواد بمجرد رؤيتها أو تذوقها أو بواسطة رائحتها المميزة. فالكبريت مثلا يمكن تمييزه بسهولة عن غيره من المواد عندما يكون في الحالة الصلبة اعتمادا على لونه الأصفر المميز، كما أن السكر يمكن تمييزه بواسطة مذاقه الحلو. ولكن الأمور قد لا تكون بهذه السهولة في معظم الأحوال الأخرى، حتى ولو كان المطلوب تعيين هوية مركب بسيط. مثال ذلك أنه لا يمكن التمييز بين ملحي KNO_3 و KCl بمجرد النظر بل يلزم اجراء عملية فيزيائية مثل قياس نقطة الانصهار، أو تعيين الشكل البلوري بواسطة اشعة رونتجن، أو قياس الحلولية في الماء. كما يمكن ايضا تمييز هذين الملحين عن بعضهما بحل كل منهما في الماء على حدة ثم معالجة أحد المحلولين بمحلول نيترات الفضة.

تقوم أكثر الطرق شيوعًا في التحليل الكيفي اللاعضوي على حل المادة المراد فحصها في الماء أو في محلول أحد الحموض ثم تعيين تركيب المحلول الناتج. وهذه الطريقة تدعى **بطريقة** « **التحليل الرطب** » **Wet analysis** تمييزا لها عن طريقة التحليل الجاف التي لا تتطلب حل المادة. ويعتمد المخطط العام في طريقة التحليل الرطب على الخطوات التالية :

1 ـ تجميع الايونات في فئات وفقا لخواص معينة تميز كلا من هذه الفئات.
2 ـ عزل ايونات كل عنصر اذا كان ذلك ممكنا.
3 ـ تعيين هذه الايونات بالاستعانة بخواصها المميزة.

وعندما نتحدث عن التحليل الكيفي فان المقصود عادة التحليل الكيفي للمواد اللاعضوية. وعلى أية حال فان من الأفضل التقيد بالتسمية الدقيقة، ذلك أن مجال العمل في التحليل الرطب يقتصر على المواد غير العضوية. وفي الواقع فان المواد العضوية تختلف في كثير من صفاتها العامة عن المواد اللاعضوية وخصوصا من ناحية انحلالها في الماء. ونادرا ما توجد المواد العضوية على حالة محاليل مائية، فهي اما مواد صرفة على الاغلب، أو بحالة مذابة في مذيبات لا مائية. وعندما تنحل مادة عضوية معينة في الماء فانها لا تتأين أو تتأين الى مدى محدود جدا. وعلى هذا الأساس فان **التحليل الكيفي العضوي يستند الى مبادىء تختلف كلية عن التحليل الكيفي اللاعضوي، وتستخدم فيه بالتالي طرق مختلفة للتعرف على هوية المواد.**

وتمتاز طريقة التحليل الرطب بعدم الحاجة الى أية أجهزة خاصة، كما أنها تحقق اهدافا هامة بالنسبة للكيميائي. فهي تساعد على فهم واستيعاب بعض المبادىء الأساسية في الكيمياء وخصوصا ما يتعلق منها **بالتوازن الكيميائي**، كما تتيح للطالب فرصة التمرن على كثير من العمليات الأساسية في مخبر الكيمياء كالترسيب والترشيح وحل الرواسب وغيرها. وبالاضافة الى ذلك فان التحليل الكيفي بهذه الطريقة يؤدي الى التعرف على **دور الماء البارز، كمادة محلِّة**، في التفاعلات الكيميائية. كما يتيح للطالب فرصة ممتازة لتعلم الطريقة العلمية، ذلك أن التحليل الكيفي بالطريقة الرطبة ليس سوى عملية منتظمة هدفها جمع الحقائق التي يمكن بواسطتها استخراج بعض النتائج والتنبؤ عما سيحدث في انبوب الاختبار.

يجري البحث في التحليل الكيفي اللاعضوي عادة عن الايونين الناتجين عن تأين المادة اللاعضوية في الماء :

$$Ag\,NO_3 \xrightarrow{\text{ماء}} Ag^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3\,(aq)}$$

$$Zn\,SO_4 \xrightarrow{\text{ماء}} Zn^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)}$$

وهكذا فانه يجري التحري أولا عن **الايونات الموجبة** (الشق الموجب من الملح) ثم التحري عن **الايونات السالبة** في المحلول.

2.5 ـ كيفية كشف الايونات

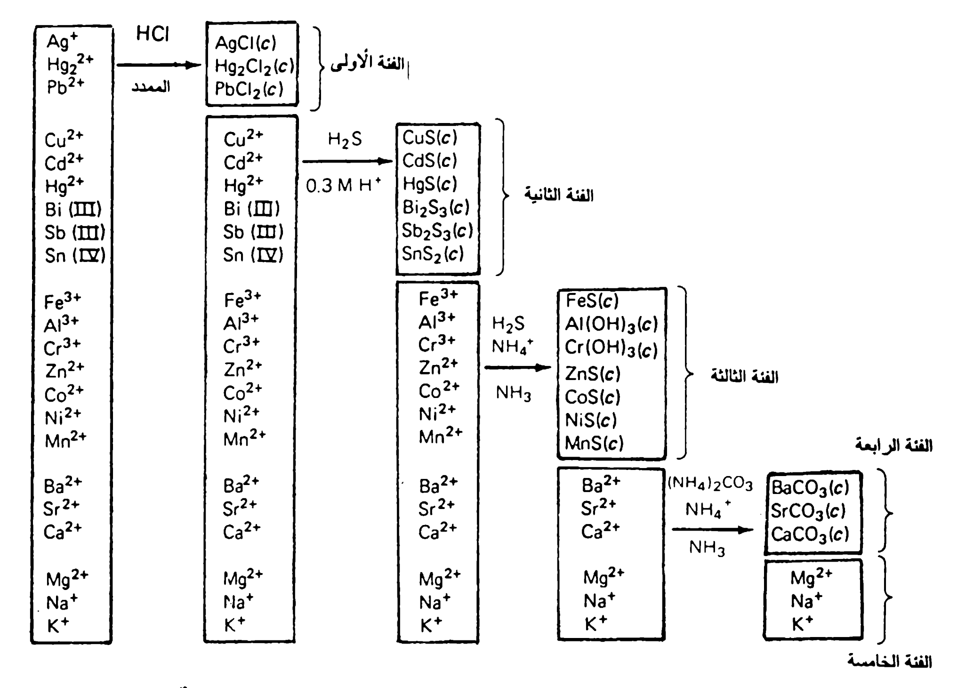
تستعمل في كشف مادة ما احدى خواصها التي تميزها عن بقية المواد. وهنالك عدة أمثلة لتوضيح ذلك، فايون النحاس يعطي لونا أزرق عندما يتفاعل مع النشادر (الأمونيا)، وأيون الاسيتات (الخلات) يعطي رائحة لطيفة عندما يتحول الى أسيتات الايثيل. وكذلك فان ايون الباريوم يعطي راسبا أبيض عندما يضاف الى المحلول الذي يحوي ايون الكبريتات. لكن الذي يحدث هو ان معظم الكواشف التي تضاف لكشف الايونات المجهولة الموجودة في محلول هي كواشف عامة وليست كواشف خاصة مميزة. فالنشادر الذي يعطي معقدًا أزرق اللون مع ايون النحاس $Cu(NH_3)_4^{++}$ يؤدي الى معقد أزرق أيضا بوجود ايون النيكل، كما أنه يؤدي الى ترسيب كثير من الايونات المعدنية الأخرى على شكل قواعد ضعيفة الانحلال. أما ايون الكبريتات فإنه لا يؤدي الى راسب أبيض بلوري مع ايون الباريوم فقط بل يحصل ذلك عندما يحوي المحلول ايون الرصاص Pb^{++} أو أيون السترونسيوم Sr^{++} أو أيون الكالسيوم Ca^{++}. وهكذا نجد أن **من الضروري في معظم الأحيان فصل الايون المراد التأكد من وجوده عن الايونات التي تتدخل في الكشف.**

هناك عدة طرق لفصل الايونات المتداخلة عن بعضها. فايون الكربونات مثلا يمكن التخلص منه بتحويله الى مادة غازية يمكن طردها بالغليان.

$$CO_3^{--} + 2H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

كما أن بعض الايونات الأخرى يمكن ان يُحوَّل الى شكل قابل للانحلال في محل عضوي أكثر من انحلاله في الماء بحيث يمكن التخلص منه بعملية استخلاص. مثال ذلك ايون اليوديد الذي يُؤكسَد، اذا أدى وجوده الى بعض المضايقات، الى اليود الحر الذي يمكن استخلاصه من المحلول بخضه مع كمية صغيرة من رباعي كلوريد الكربون. وهنالك أيضا طريقة تعتمد على تحويل الايون المتدخل الى ايون آخر معقد بحيث لا يعود يتدخل في الكشف. مثال ذلك أنه يمكن التخلص من ايون الحديد الذي يتدخل في كشف ايون الكوبالت بتحويله الى ايون ثابت عديم اللون هو FeF_6^{3-} دونما حاجة لفصل هذا الايون عن المحلول والقيام بعمليات اضافية.

تستعمل الطرق السابقة كثيرا أو قليلا في عمليات الفصل للتخلص من الايونات المتدخلة ولكن أكثر طرق الفصل شيوعا واستعمالا، دون شك، **هي طريقة الترسيب**. وقد أمكن بواسطة هذه الطريقة تقسيم الايونات الشائعة الاستعمال في الكيمياء الى عدة فئات **يترسب كل منها بواسطة كاشف معين.** وبعد ترسيب الايونات الداخلة في نفس الفئة يمكن فصلها عن بعضها بحيث ننتهي بكل منها على حدة. وتكون الخطوة الأخيرة استعمال كاشف أو صفة خاصة مميزة تؤكد أو تنفي وجود الايون. تقسم الايونات الموجبة Cations التي تدخل ضمن نطاق التحليل الكيفي اللاعضوي الى **خمس فئات** لكل منها كاشف مميز. ويبين المخطط التالي هذه الفئات والكاشف المستعمل في كل منها.



المخطط العام للتحليل الكيفي اللاعضوي للايونات الموجبة

ويتبين من هذا المخطط أن عدد الايونات التي يمكن كشفها بهذه الطريقة الكلاسيكية محدود، اذ أنها تعود الى أقل من ربع عناصر الجدول الدوري. أما الايونات السالبة Anions فان كشفها يحتاج أيضًا الى القيام ببعض عمليات الفصل وسنرى كيف يتم ذلك في فقرة مقبلة. نستنتج من ذلك أنه لا يوجد مخطط تحليلي كامل نستطيع بواسطته كشف أي ايون مهما كان نوعه لأن المخطط السابق يشمل بعض الايونات الموجبة فقط. فالتيتانيوم مثلا الذي يوجد في كثير من الفلزات غير موجود ضمن هذا المخطط.

وقد وجد أنه يجب ادخال تغييرات جذرية على هذا المخطط اذا أريد منه أن يتضمن كافة المعادن، وتكون النتيجة مخططا تحليليا غاية في التعقيد. يضاف الى ذلك أمر مهم آخر، وهو أن هذا المخطط لا يصلح البتة اذا كان الايون الموجب المبحوث عنه موجودًا بكمية قليلة في مزيج مع الايونات الأخرى التي توجد بكميات كبيرة.

ويمكن تلخيص ما سبق بالقول بأن مخطط التحليل الكيفي اللاعضوي الكلاسيكي مفيد في المجال المحدود الذي يقع ضمنه، كما أنه واسطة جيدة لفهم بعض المبادىء الرئيسية في الكيمياء وللتمرن على العمل المخبري، ولكنه ليس بديلا عن التفكير واشغال العقل في ايجاد الطرق المناسبة لمعرفة تركيب المادة وتحليلها.

3.5 ـ حلولية المركبات اللاعضوية في الماء

يظهر جليا من المخطط السابق أن قابلية انحلال المواد اللاعضوية في الماء تختلف من مركب الى آخر. وبما أن هذا المخطط قائم على التباين في قابلية انحلال المواد في الماء

بوجود كواشف معينة، لذلك فان من الضرورة بمكان عظيم معرفة ما ينحل بشدة، وما ينحل بصورة متوسطة وما هو عديم الانحلال في الماء. لأن هذا التباين في الاغلال يساعد كثيرًا على فهم هذا المخطط وعلى حل الكثير من المسائل المتعلقة بالتحليل الكيفي. وهنالك في الواقع بعض القواعد البسيطة التي تساعد على معرفة ذلك علما بأن هذه القواعد تنطبق بصورة خاصة على مركبات الايونات التي وردت في مخطط التحليل العام السابق.

وقبل أن نذكر هذه القواعد نذكر أن المقصود بالتعريف « **مادة حلولة في الماء أو منحلة** » **هو أنه ينحل من تلك المادة أكثر من 10 غ في لتر من الماء**. أما اذا كانت الكمية المنحلة أقل من 1 غ/لتر فإن المادة تعد **عديمة الانحلال**، علما بأن هذا التعبير غير صحيح لانه لا توجد مادة عديمة الانحلال تماما وأنه لا بدّ وأن ينحل قسم ضئيل من المادة يعينه ثابت **جداء الانحلال** K_{SP} الخاص بتلك المادة. ولهذا السبب فان البعض يسمي هذه المواد بالمواد ضعيفة الانحلال. أما المواد التي يكون انحلالها وسطًا بين الحدين السابقين فهي **متوسطة الانحلال**.

وهذه هي القواعد العامة للانحلال :

1 ـ كل أملاح النيترات منحلة.

2 ـ كل أملاح الاسيتات منحلة عدا اسيتات الفضة والزئبق (I) الاحادي والكروم التي هي متوسطة الانحلال.

3 ـ كل أملاح الكلوريدات* والبروميدات واليوديدات منحلة عدا أملاح الفضة والزئبق الاحادي Hg_2^{++} والرصاص Pb^{++}. ومع أن بروميد الرصاص وكلوريد الرصاص متوسطا الانحلال في الماء البارد فإن انحلالهما يزداد في الماء الساخن. ويشذ يوديد الزئبق عن هذه القاعدة اذا أنه عديم الانحلال.

4 ـ كل أملاح الكبريتات منحلة عدا أملاح الباريوم والسترونسيوم والرصاص. أما $CaSO_4$ و Ag_2SO_4 و Hg_2SO_4 فانها متوسطة الانحلال.

5 ـ كل أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم منحلة عدا بعض الاملاح المعقدة لهذه المعادن.

6 ـ كل القواعد عديمة الانحلال عدا القواعد القلوية وهيدروكسيد الامونيوم وهيدروكسيد الباريوم. أما $Ca(OH)_2$ و $Sr(OH)_2$ فهي متوسطة الانحلال.

---

* هنالك كثير من الاملاح التي تنحل في الماء ولكنها تتحلل به بعد ذلك مؤدية الى تكون رواسب. مثال ذلك $SnCl_4$ و $BiCl_3$ و $SbCl_3$. ويمكن في مثل هذه الاحوال منع تكون هذه الرواسب وبالتالي اعادة الايونات الى المحلول باضافة كمية مناسبة من الحمض كما نتبين من تحلل كلوريد البزموت بالماء :

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2\,HCl$$

7 ـ كل الكربونات والفوسفات واملاح حمض الزرنيخ (V) واملاح حمض الزرنيخ (III) واملاح حمض الكبريت (IV) والبورات والاوكسالات والسيليكات عديمة الانحلال، عدا ما كان منها تابعًا للمعادن القلوية والامونيوم. أما الأملاح الحمضية مثل $Ca(HCO_3)_2$ و $Ca(H_2PO_4)_2$ وغيرها فمنحلة في معظم الأحيان.

8 ـ كل الكبريتيدات (الأملاح المشتقة من H_2S) عديمة الانحلال عدا تلك التي تخص المعادن القلوية والامونيوم والمعادن القلوية الترابية.

9 ـ ك أملاح النيتريتات (الأملاح المشتقة من حمض النيتروجين (III) HNO_2) منحلة عدا نيتريت الفضة الضعيف الانحلال.

10 ـ كل أملاح الثيوسيانات (الأملاح المشتقة من حمض الثيوسيانيك HSCN) منحلة عدا املاح الفضة والزئبق الأحادي. ثيوسيانات الرصاص وثيوسيانات الزئبق متوسطة الانحلال.

11 ـ كل الكرومات (الأملاح المشتقة من حمض الكروم (VI) H_2CrO_4) عديمة الانحلال في الماء عدا الكرومات القلوية وكرومات المغنيزيوم والكالسيوم والنحاس. كرومات السترونسيوم متوسطة الانحلال. أما ثنائي الكرومات (الأملاح المشتقة من ثنائي حمض الكروم (VI) $H_2Cr_2O_7$) فهي بصورة عامة أكثر انحلالا من الكرومات.

12 ـ كل السيانيدات (الأملاح المشتقة من حمض الهيدروسيانيك HCN) منحلة عدا املاح الكوبالت والكروم والرصاص والمنغنيز والنيكل والفضة والزنك.

وتجد قواعد الحلولية هذه تطبيقات عملية مثيرة على سطح القشرة الأرضية. اذ يمكن الافتراض أن كل بقعة على سطح الأرض قد تعرضت في حقبة جيولوجية أو أخرى الى هطول المطر والتأثر بالسيول والانهار. وهذا المطر يمكن أن يحل قليلا من CO_2 الموجود في الجو أصلا بكميات ضئيلة (حوالي 0,34 غ في كغ من الهواء الآن) مؤديا الى محلول حمضي ضعيف جدًا. وهكذا فان أي مركب ينحل في الماء النقي أو في الماء الحاوي لقليل من CO_2 سينتهي بشكل أو بآخر الى البحيرات أو البحار أو المحيطات. أما ما سيبقى على وجه البسيطة بالنسبة لعنصر معين فهو **المركب الأضعف انحلالا من بين مركبات هذا العنصر**. ومعظم هذه المركبات ضعيفة الانحلال هي **أكاسيد أو كربونات أو كبريتيدات** لأنه عندما بردت القشرة الأرضية السطحية فان جو الأرض كان يحوي بخار الماء وغاز ثنائي أوكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين H_2S بصورة رئيسية.

فبما أن المعادن القلوية كلها لا تشكل عمليا أية أملاح غير منحلة في الماء لذلك ليس عجيبا أن توجد أهم أملاح هذه المعادن محلولة في مياه المحيطات والبحار، أو موجودة على شكل ترسبات ملحية من بحيرات جفت خلال التاريخ. أما أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم الموجودة في البحار بكمية أقل بكثير من الأملاح القلوية فان وجودها يعود الى الانحلال الضئيل لكربونات هذه المعادن (الموجودة بوفره على سطح الأرض) في مياه الأمطار التي

تحوي قليلا من CO_2 :

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

وعموما فان أضعف أملاح المعادن القلوية الترابية انحلالا في الماء هي الكربونات والفوسفات ولذلك فان هذه المعادن توجد على سطح الأرض بشكل فوسفات أو كربونات.

وبما أن جميع المعادن، عدا المعادن القلوية، تُكوِّن كربونات غير منحلة فان من المتوقع أن يوجد كثير من المعادن على شكل كربونات في القشرة الأرضية. وهذا الاستنتاج صحيح الى حد ما. ومع ذلك ففي كثير من الاحيان يكون كبريتيد المعدن اقل انحلالا من كربوناته مما يفتح المجال أمام تفاعلات من النوع التالي :

$$ZnCO_{3(s)} + H_2S \rightleftharpoons ZnS + CO_2 + H_2O$$

فكلما ضعُف انحلال كبريتيد المعدن (نقص جداء انحلاله) كلما مال التفاعل السابق نحو اليمين. ولهذا السبب نجد أن كثيرا من المعادن موجودة في الطبيعة على شكل كبريتيدات (أملاح H_2S). أما الحديد فان أوكسيده الثلاثي Fe_2O_3 ذو جداء انحلال منخفض جدا (أخفض من جداء انحلال FeS) ولذلك فان **اكثر فلزات الحديد شيوعا هي أكاسيده**. وأخيرا فان معظم سطح الأرض تكسوه الرمال والحجارة والأتربة، وهذه كلها مواد غير منحلة لأنها أما أن تكون SiO_2(كوارتز) أو مركبات ناتجة عن اتحاد SiO_2 (أوكسيد حمضي) مع أكاسيد معدنية مثل CaO ، Al_2O_3 ، Fe_2O_3 وغيرها، الأمر الذي يؤدي الى تكون السيليكات غير المنحلة في الماء.

وهذه الملاحظات النابعة من اعمال الفكر في ما يوجد على سطح الأرض والشكل الذي يوجد عليه تجيب على كثير من التساؤلات التي تخطر احيانا على بال الطالب في المرحلة الثانوية. فلماذا توجد أملاح الصوديوم والبوتاسيوم في البحار أو الممالح الداخلية ؟ ولماذا توجد جبال من فوسفات وكربونات الكالسيوم ؟ ولماذا توجد بعض المعادن (كالذهب) حرة على سطح الأرض بينما لا يوجد المنيوم معدني عدا الذي نستخرجه نحن من فلزاته ؟

وفي هذا المجال ثمة تساؤلات أخرى عديدة يمكن أن تثير اهتمام وتفكير الطالب. فالهواء (O_2 و N_2 بصورة رئيسية) لا ينحل الا بمقدار ضئيل في الماء، ولو انحل بشدة لانعدمت الحياة، بالشكل الذي نعرفه، على سطح الأرض. فهو ينحل بمقدار موزون يكفي استمرار الحياة النباتية والحيوانية داخل البحار والأنهار ... وكذلك الأمر من ناحية CO_2 ، فالماء يحل جزءا مما يوجد منه في الهواء، ولو حله كله لتغير توازن البيئة على سطح الأرض.

4.5 ـ طرق انحلال المركبات اللاعضوية عديمة الانحلال في الماء

هنالك عدة طرق لحل المركبات اللاعضوية عديمة الانحلال في الماء. وأبسط هذه الطرق أنه اذا كان المركب غير المنحل قاعدة أو أوكسيدا قاعديا فان أسهل الطرق لحله اضافة حمض مناسب. أما الحالات الأخرى فليست بتلك السهولة :

أ) اكثر الأملاح عديمة الانحلال هي تلك التي تُشتق من حموض ضعيفة ولذلك فإنها تنحل باستعمال حمض قوي مناسب :

$$CaCO_3 + 2\,H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$
$$FeS + 2\,H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S$$
$$Ba_3(AsO_4)_2 + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,Ba^{2+} + 2\,H_3AsO_4$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H^+ \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + 2\,H_2PO_4^-$$
$$CaSO_3 + 2\,H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2O + SO_2$$

وكما يذكر من بحث التوازن وجداء الانحلال، فان الانحلال السابق يتوقف على عدة عوامل. ففي حالة الأملاح المشتقة من حموض ضعيفة متطايرة H_2S ، HCN ، H_2CO_3 ، H_2SO_3 وغيرها) يمي توازن الانحلال نحو اليمين، أي نحو جهة انحلال الملح بسبب ضعف الحمض وتطايره. فحالما يتكون H_2S في التفاعل الثاني من مجموعة التفاعلات السابقة، ينطلق في الجو مما يؤدي حسب مبدأ لوشاتلييه الى انحلال كميات جديدة من FeS. ويستمر ذلك الى أن يأتي الحمض القوي على الملح كله، اذا كانت هناك كمية كافية من الحمض القوي في وعاء التفاعل. أما اذا لم يكن الحمض الضعيف المشتق منه الملح متطايرا فينحل الملح أيضا ولكن يبقى الحمض الضعيف في وعاء التفاعل، كما في التفاعلين الثالث والرابع السابقين. فايونات الحمض الضعيف تميال الى الارتباط بايونات الهيدروجين لتكوِّن الحمض غير المتأين. وفي هذه الحالة تتنافس ايونات الهيدروجين وايونات المعدن على الارتباط بالايون السالب المشتق من الحمض الضعيف، كما في انحلال اوكسالات الكالسيوم بحمض الهيدرو كلوريك مثلا :

$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaC_2O_4$$
$$+$$
$$2\,H^+$$
$$\Updownarrow$$
$$H_2C_2O_4$$

ولذلك فان من الضروري احيانا اضافة كمية كبيرة من الحمض القوي لتحقيق الانحلال. **ويمكن القول بصورة عامة أنه كلما كان جداء انحلال الملح ضئيلا كلما احتاج الأمر الى حمض قوي أكثر تركيزا لتحقيق الانحلال.** وكذلك فانه كلما كان الحمض المزاج أكثر ضعفا (Ka أصغر) كلما مال توازن الانحلال نحو اليمين. ويجد هذا الأمر تطبيقًا مباشرًا في مخطط التحليل الكيفي العام السابق. فايونات الفئة الثانية تترسب على شكل كبريتيدات (CuS مثلا) في وسط حمضي ($0,3\ M\ H^+$) بينما لا تترسب كبريتيدات الفئة الثالثة في هذه الشروط. فرغم أن CuS مشتق من حمض ضعيف (H_2S) نجد أنه يترسب (أي لا ينحل) في وسط حمضي تركيزه 0,3 M لأن جداء انحلال CuS منخفض جدا ($K_{SP} = 1,3 \times 10^{-36}$). أما ZnS فلا يترسب في هذه الشروط لأن جداء انحلاله ليس بذلك الانخفاض ($K_{SP} = 2,5 \times 10^{-24}$). ومن جهة أخرى فانه اذا رسبت ايونات الفئة الثانية في وسط حمضي يزيد تركيز ايون الهيدروجين فيه كثيرا عن 0,3 M فان ايونات هذه الفئة لا تترسب.

ب) انحلال القواعد المذبذبة (الأمفوتيرية) في الأسس القوية

هناك بعض القواعد عديمة الانحلال التي تنحل في قواعد قوية كما تنحل في الحموض. مثل ذلك $Al(OH)_3$ و $Zn(OH)_2$ وغيرها :

$$Al(OH)_3 + 3\,OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_6^{3-}$$
$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\,H_2O$$

فهيدروكسيد الالمنيوم ينحل في NaOH وفق المعادلة الأولى، وهو بذلك يسلك سلوك الحمض، وينحل ايضا في الحموض وفق المعادلة الثانية، وهو بذلك يسلك سلوك القاعدة. وهذا هو السبب وراء تسميته **قاعدة مذبذبة** Amphoteric Base. ويمكن أن تعزى خاصية الانحلال هذه الى تشكل معقد ثابت لأن الايونات من أمثال $[Al(OH)_6]^{3-}$ و $[Zn(OH)_4]^{2-}$ تدخل ضمن المعقدات Complexes. وتفيد خاصة التذبذب في فصل القواعد عن بعضها، فهيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ مثلا ليس امفوتيريا، وبالتالي يمكن فصله عن هيدروكسيد الالمنيوم اعتمادا على هذه الميزة.

جـ) الانحلال بواسطة تشكل المعقدات

تتعدد الأمثلة على هذا النوع من الانحلال، في التحليل الكيفي اللاعضوي، فكلوريد الفضة ينحل في زيادة من النشادر (الأمونيا) :

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

وهيدروكسيد النحاس الذي يتكون عند اضافة محلول النشادر في الماء إلى ايون النحاس، يعود فينحل عند اضافة زيادة من المحلول ذاته :

$$Cu^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2$$
$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-$$

يعود الترسب الأول بالطبع الى القلوية الضعيفة لمحلول النشادر في الماء :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

بينما يعود انحلال $Cu(OH)_2$ الى NH_3 المتوازن مع الماء كما يتبين من المعادلة الأخيرة.

وكما ذكر في الفقرة السابقة (ب) فان انحلال هيدروكسيد الزنك في زيادة من هيدروكسيد الصوديوم يعزى ايضا الى تكون معقد :

$$Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$$

في كل هذه التفاعلات المعبرة عن انحلال راسب ثمة تنافس بين توازنين. ففي حالة انحلال كلوريد الفضة في النشادر هناك التوازن المعبر عن انحلال الراسب :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

وهنالك ايضا التوازن المعبر عن تكون المعقد :

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_2)_2]^+$$

وهكذا نجد هنا أيضا أن ثمة تنافسا على الارتباط مع ايونات الفضة، فايون الكلوريد يرغب الارتباط معها لتكوين الراسب، وجزيئات النشادر تميل للارتباط بها لتشكيل المعقد. وتؤول المنافسة هنا الى مقارنة بين قيمة K_{SP} للراسب وقيمة ثابت تفكك المعقد K_d :

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]}$$

فكلما تدنَّت قيمة K_{SP} صعب انحلال الراسب، وكلما تدنت قيمة K_d سهُل تشكل المعقد وازداد، بالتالي، انحلال الراسب.

5.5 ـ التحليل الكيفي للايونات الموجبة

تقسم الايونات الموجبة، كما رأينا، الى خمس مجموعات (فئات) اعتمادا على فروق حلولية مركباتها في الماء. وتفصل الايونات بعد ذلك داخل كل فئة بحيث نصل في النهاية الى فصل كل ايون على حدة. وأخيرا يتأكد وجود كل ايون بكاشف خاص أو تفاعل مميز.

وسنوضح مبدأ فصل الايونات الموجبة بمحلول يحوي ايونات مختارة من كل فئة. لذلك سنفترض أن لدينا محلولا يحوي ايونات الفضة Ag^+ (من الفئة الأولى) والنحاس Cu^{2+} والكادميوم Cd^{2+} (من الفئة الثانية) والالمنيوم Al^{3+} والحديد Fe^{3+} (من الفئة الثالثة) والباريوم Ba^{2+} (من الفئة الرابعة) والمغنيزيوم Mg^{2+} والصوديوم Na^+ (من الفئة الخامسة).

فبإضافة HCl الممدد يترسب Ag^+ على شكل راسب ابيض AgCl. وفي الواقع فان الكلوريدات الوحيدة غير المنحلة في الماء هي كلوريدات الفئة الأولى، أي AgCl ، $PbCl_2$ ، Hg_2Cl_2. ومن بين هذه الكلوريدات فإن الأول فقط ينحل في محلول النشادر المركز.

وبما أن كبريتيدات الفئة الثانية لا تنحل في وسط حمضي من HCl تركيزه 0,3 M لذلك فان CuS و CdS سيترسبان باضافة H_2S في وسط حمضي إلى المحلول الذي بقي بعد ترسيب AgCl. يمكن بعد ذلك حل هذين الراسبين بحمض النتروجين (V) HNO_3 واعادة Cu^{2+} و Cd^{2+} الى المحلول. أما فصل هذين الايونين عن بعضهما فيتم باضافة الايون CN^- الى المحلول، حيث يتكون معقد شديد الثبات مع Cu^{2+} ، ومعقد آخر متوسط الثبات مع Cd^{2+} :

$$Cu(CN)_4^{3-} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^- \qquad K_d = 3 \times 10^{-31}$$

$$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^- \qquad K_d = 5 \times 10^{-19}$$

وهكذا فان امرار H_2S في المحلول السابق يؤدي الى ترسب CdS الأصغر بينما لا يترسب Cu_2S.

نعود الى الرشاحة الباقية بعد فصل Cu^{2+} و Cd^{2+} ، ونضيف محلولا واقيا من NH_3 و NH_4Cl يحوي ايونات S^{2-}. في هذه الشروط تترسب ايونات الفئة الثالثة أي Fe^{3+} و Al^{3+} ، على شكل هيدروكسيدات هلامية لأن جداء انحلال كل من هذين الهيدروكسيدين K_{SP} شديد الانخفاض :

$$Fe^{3+} + 3\,OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_3 \qquad K_{SP} = 7 \times 10^{-31}$$
$$Al^{3+} + 3\,OH^{-} \longrightarrow Al(OH)_3 \qquad K_{SP} = 1 \times 10^{-32}$$

أما فصل $Al(OH)_3$ عن $Fe(OH)_3$ فيعتمد على الصفة المذبذبة لهيدروكسيد الالمنيوم. وهكذا فان اضافة محلول NaOH الى الراسب السابق تؤدي الى انحلال $Al(OH)_3$ بسبب تشكل الايون المعقد $Al(OH)_6^{3-}$ ، بينما لا ينحل $Fe(OH)_3$. يمكن بعد ذلك حل $Fe(OH)_3$ في احد الحموض القوية واعادة الايون Fe^{3+} الى المحلول وعمل كشف مميز لهذا الايون مع SCN^- حيث يتكون معقد أحمر كالدم صيغته $FeSCN^{2+}$.

وهكذا لا يتبقى لدينا في رشاحة الفئة الثالثة سوى ايونات الفئتين الرابعة والخامسة : Ba^{2+} ، Mg^{2+} و Na^+. يفصل الايون Ba^{2+} بترسيبه بالايون CO_3^{2-} في محلول واقٍ من NH_3 و NH_4^+. المحلول الواقي لا يترسب $MgCO_3$ لأن تركيز ايون الكربونات لا يكفي لتجاوز جداء انحلال كربونات المغنيزيوم.

وأخيرًا لدينا في رشاحة الفئة الرابعة أيونا Mg^{2+} و Na^+. يرسب ايون المغنيزيوم على شكل فوسفات المغنيزيوم والأمونيوم البيضاء :

$$NH_4^+ + PO_4^{3-} + Mg^{2+} + 6\,H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_4(H_2O)_6$$

يُكشَفُ ايون الصوديوم بعد ذلك **بفحص اللهب**، اذ أنه يعطي لونا شديد الصفرة في لهب مصباح بنزن Bunsen Burner. ويتم ذلك بواسطة سلك نظيف من البلاتين يغمس في المحلول ويعرض بعد ذلك للهب المصباح.

وما ذكر لا يعدو ان يكون التحليل الكيفي لبعض الايونات الموجبة الهامة. أما المخطط العام للتحليل الكيفي فانه معروف ومتوافر في الكتب المختصة بهذا النوع من التحليل الكيميائي.

6.5 ـ التحليل الكيفي للايونات السالبة

عندما توجد العناصر المعدنية على شكل مركبات فانها تكون، على الاغلب، مرتبطة بذرة أو اكثر من احد العناصر اللامعدنية. وهكذا فعندما نجد ايون الباريوم في مركب ما، فيجب أن نعين في الخطوة التالية هل الايون السالب المرتبط بايون الباريوم هو الكلوريد أم الاسيتات أم

النيترات أم غيرها. وبمعنى آخر يجب بعد تعيين الشق الموجب في الملح تعيين الشق السالب فيه. هناك بالطبع العديد من الايونات السالبة، ولكننا سنقصر دراستنا على عينة ممثلة تحوي الهام من هذه الايونات السالبة.

يعتمد كشف الايونات السالبة، عموما، على اقامة توازن يتضمن اما تكون حمض ضعيف أو حمض متطاير أو ملح عديم الانحلال، أو معقد. وسنستعرض فيما يلي المبادىء التي يقوم عليها كشف الايونات السالبة الشائعة.

أ) ايون الكبريتات

يشتق هذا الايون من حمض قوي، ويكون رواسب متميزة مع بعض الايونات المعدنية مثل Ba^{2+}.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

وهنالك أيضا ايونات سالبة أخرى تكون رواسب مشابهة مع ايون الباريوم مثل CO_3^{2-} ، SO_3^{2-} ، PO_4^3 ، AsO_4^{3-}. لكن الرواسب المتكونة في هذه الحالات مشتقة من حموض ضعيفة، ولذلك فانها جميعا تنحل في وسط حمضي قوي. وعلى هذا الأساس يمكن استعمال ايون الباريوم في وسط حمضي قوي لكشف وجود ايون الكبريتات.

ب) ايونات الكربونات والكبريتيد والكبريتيت

تشتق هذه الايونات من حموض ضعيفة ولذلك فان هذه الحموض تتكون عند اضافة حمض قوي الى هذه الايونات. ويمكن أن تتفكك هذه الحموض الضعيفة حال تكونها مطلقة غازات معروفة.

$$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
$$SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$
$$S^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O$$

في حالتي SO_3^{2-} و S^{2-} تكون رائحة الغاز المنطلق دليلا جيدا على هوية الايون السالب الذي أتى منه الغاز. وعلى أية حال يمكن التأكد من هوية SO_2 بامتصاصه بواسطة محلول قلوي ثم اكسدته الى SO_4^{2-} بواسطة ماء البروم أو فوق أوكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، وترسيب هذا الايون بواسطة Ba^{2+} كما سبق. أما H_2S فيمكن التأكد منه بان تعرض لأبخرته ورقة ترشيح مبللة بأحد أملاح الرصاص. فاذا اسوَّدت الورقة (بسبب تكون PbS) كان ذلك تأكيدا لوجود S^{2-} في الأصل. أما CO_2 فغاز عديم اللون والرائحة ولكن انطلاق غاز بهذه الصفات السلبية لا يشكل دليلا مؤكدا على وجوده. ولذلك فان الغاز المنطلق تُقرقر في هذه الحالة في محلول قلوي خفيف من ماء الكلس $Ca(OH)_2$ مؤديا الى تكون راسب ابيض، دليلًا لوجود CO_3^{2-} في الأصل :

$$CO_2 + Ca^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

واذا وجد ايون SO_3^{2-} في المجهول الأصلي بجانب CO_3^{2-} فان الايون الأول يتدخل في كشف الثاني وفق الطريقة السابقة لأن SO_3^{2-} يؤدي ترسب $CaSO_2$ (لا يتخدل S^{2-} في هذه الحالة لأن CaS حلول في الماء). وللتغلب على هذه العقبة من الضروري اكسدة SO_3^{2-} الى SO_4^{2-} ليمنع انطلاق SO_2.

جـ) ايونات الكلوريد والبروميد واليوديد

تشتق هذه الايونات من حموض قوية، وتتميز بتشكيل رواسب مع ايون الفضة Ag^+. صحيح أن ايون الفضة يشكل رواسب مع كثير من الايونات الأخرى، ولكن هذه الرواسب تنحل في حموض قوية. تختلف هاليدات الفضة عن بعضها باللون وبقابلية الانحلال في محلول النشادر. فكلوريد الفضة ابيض، وبروميد الفضة أبيض مصفر، أما يوديد الفضة فذو لون أصفر مميز. وكذلك فان AgCl ينحل في محلول NH_3 أما AgBr فضعيف الانحلال فيه، بينما AgI عديم الانحلال. وعلى هذا الأساس يمكن بالتحكم في تركيز محلول NH_3 حل AgCl دون AgBr و AgI :

$$AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

ويمكن اعادة ترسيب AgCl في الرشاحة بتحميضها باضافة HNO_3. أما ايونا Br^- و I^- فيمكن التمييز بينهما، وبوجود Cl^- ، عن طريق الفرق في سهولة الاكسدة، ذلك أن I^- أسهل اكسدة من Br^-. ففي وسط حمضي ضعيف (حمض الاسيتيك) يتأكسد ايون اليوديد بماء الكلور بينما لا يتأكسد Br^- الا في وجود حمض الكبريت (VI) :

$$2\,I^- + 0Cl^- + 2\,H^+ \longrightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$$

ينحل اليود المتكون في محلّ CCl_4 مؤديًا الى طبقة ذات لون بنفسجي متميز. ويمكن اكسدة اليود الحر المتكون الى ايون يودات IO_3^- باضافة زيادة من OCl^- بينما لا يحصل هذا الشيء مع البروم. وهكذا يمكن بعد الانتهاء من كشف اليود تحميض المحلول بحمض الكبريت (VI) واكسدة Br^- الى بروم حر بواسطة ماء الكلور. ينحل البروم الحر، بدوره، في محل CCl_4 ويعطيه لونًا احمر بنيًا.

د) ايون الفوسفات

يشتق هذا الايون من حمض متوسط القوة، غير متطاير هو H_3PO_4. يُكوِّن هذا الايون رواسب مع معظم الايونات الموجبة ثنائية الشحنة وثلاثيتها. وجميع هذه الرواسب تنحل في وسط حمضي قوي مناسب. لكن الراسب المميز لايون الفوسفات هو الراسب الأصفر المتكون بالتفاعل مع موليبدات الأمونيوم في وسط حمضي :

$$3\,NH_4^+ + 12\,MoO_4^{2-} + H_3PO_4 + 21\,H^+ \longrightarrow (NH_4)_3PO_4.12\,MoO_3 + 12\,H_2O$$

هـ) ايون النيترات

بما أن أملاح النيترات منحلة فلا يمكن تمييز هذا الايون عن طريق تكوين راسب. لكن هذا الايون يتمتع بصفات مؤكسدة تجعله قادرا على تحويل ايون Fe^{2+} الى Fe^{3+} في وسط حمضي :

$$NO_3^- + 3\,Fe^{2+} + 4\,H^+ \longrightarrow 3\,Fe^{3+} + NO + 2\,H_2O$$

ومن محاسن الصدف أن NO الناتج عن هذا التفاعل يرتبط مع زيادة Fe^{2+} مؤديا الى تشكل معقد بني هو الايون $Fe(NO)^{2+}$ الذي يمكن الحصول عليه على شكل حلقة سمراء في انبوب التفاعل.

الخلاصة أن ثمة فروقا مميزة بين الايونات السالبة، وكذلك الأمر بين الايونات الموجبة كما رأينا في الفقرة (5 ـ 5). هذه الفروق هي التي تجعل تمييز الايونات عن بعضها أمرا ممكنا.

تمرين (5 ـ 1) : لدينا انبوبا اختبار يحوي احدهما الايون Zn^{2+} بينما يحوي الآخر الايون Al^{3+}. كيف يمكنك التمييز بينهما ؟

الحل : لا يمكن الاعتماد على خاصة التذبذب هنا لأن هيدروكسيدي هذين الايونين مذبذبان. لكن الاعتماد على تكون معقد نشادري يجعل التمييز بينهما أمر ممكنا : يضاف محلول NH_3 في الماء الى الانبوبين **بزيادة** فيتكون راسب هلامي مع Al^{3+} بينما يُكوِّن Zn^{++} أيونًا معقدًا يبقى في المحلول :

$$Al^{3+} + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\,NH_4^+$$
$$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$$

تمرين (5 ـ 2) : كيف يمكن تمييز Cd^{2+} عن Zn^{2+} في محلول مائي ؟

الحل : بما أنهما من فئتين مختلفتين فإن أسهل طريقة للتمييز هي استخدام كاشف الفئة. فبامرار H_2S (يمكن توليده باضافة ثيوأسيتاميد CH_3CSNH_2 الى المزيج المراد تحليله ومن ثم التسخين) وفي وسط من 0,3 M HCl يترسب CdS ولا يترسب ZnS. ويمكن أيضا التمييز بين الايونين اعتمادا على الصفة المذبذبة لهيدروكسيد الزنك.

فإذا أضيفت زيادة من NaOH الى المزيج ترسب $Cd(OH)_2$ وتكون معقد مع Zn^{2+} :

$$Cd^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Cd(OH)_2$$
$$Zn^{2+} + 4\,OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$$

تمرين (5 ـ 3) : كيف تفرق بين $BaCO_3$ و $BaSO_4$ ؟

الحل : كلاهما راسب لا ينحل بالماء، لكن اضافة HCl تؤدي الى انحلال الأول فقط.

تمرين (5 ـ 4) : كيف تميز محلول NH_4Br عن محلول KCl.

الحل : بعدة طرق. أولا يمكن اضافة ماء البروم و CCl_4 وقليل من حمض الكبريت (VI) الى كليهما وخض الانبوبين فالذي تظهر فيه طبقة حمراء هو الذي يحوي ايون البروم. وبطريقة ثانية يمكن اضافة NaOH الى المحلولين ثم التسخين، فالذي ينطلق منه NH_3 برائحته المميزة هو الحاوي لايون NH_4^+. وأخيرا يمكن بكشف اللهب تمييز المحلولين، ذلك أن أيونات K^+ تُضفي على لهب مصباح بنزن لونا بنفسجيا مميزًا.

تمرين (5 ـ 5) : كيف تميز Fe^{3+} عن Fe^{2+} في محاليلهما المائية ؟

الحل : يحمض المحلولان بقليل من H_2SO_4 ، ثم تضاف الى كليهما عدة قطرات من محلول $KMnO_4$. فحيث يوجد Fe^{2+} يختفي لون MnO_4^- البنفسجي المميز.

7.5 ـ التحليل الوزني

يعتبر التحليل الوزني من أبسط وأقدم طرق التحليل **الكمي** المعروفة. وقد ساهم مساهمة فعالة في وضع أسس علم الكيمياء في نهاية القرن الثامن عشر، حيث كان الميزان الاداة الرئيسية التي اعتُمد عليها في استنتاج قوانين حفظ الطاقة والنسبة الثابتة والنسب المضاعفة، وكذلك في استنتاج الأوزان الذرية الأولى للعناصر.

في هذا النوع من التحليل تؤخذ عينة معروفة الوزن وتحل بالماء ثم يرسب أحد مكوناتها على شكل مادة عديمة الانحلال. يفصل هذا الراسب ويُنقّى قدر الامكان ثم يجفف ويوزن. ومن معرفة هذا الوزن يمكن تحديد المادة المراد تعيينها كميا.

تمرين (5 ـ 6) : تزن عينة من الشبه Brass 0,9346 غرام. وبعد المعالجة الكيميائية تعطي هذه العينة بتفاعلها مع فوسفات الامونيوم راسبا من $ZnNH_4PO_4$. يجفف هذا الراسب ويسخن حتى الدرجة 900° م فينتج في النهاية مركب من $Zn_2P_2O_7$ وزنه 0,3502 غرام. احسب نسبة Zn المئوية في العينة المفحوصة.

الحل : يمثل التفاعل الكلي الاجمالي غير المتوازن بالمعادلة الرمزية :

$$2\,Zn \longrightarrow Zn_2P_2O_7$$

وبالتالي فإن وزن الزنك في العينة = $\frac{65,38 \times 2 \times 0,3502}{304,7} = 0,1503$ غ

النسبة المئوية للزنك = $\frac{100 \times 0,1503}{0,9346} = 16,08\ \%$

تتصف طرق التحليل الوزني عموما **بالدقة**. وبالفعل أمكن الوصول الى درجات رفيعة من الدقة في بعض عمليات التحليل الوزني. **لكن هذه الدقة تتناقص كلما نقص وزن العينة المفحوصة أو الراسب**، بحيث أن التحليل الوزني يصبح طريقة غير مناسبة في التحاليل الميكروئية (بالغة الصغر). وثمة سيئة أخرى لهذا النوع من التحليل ألا وهي **استغراقه مدة طويلة** نسبيًا بالمقارنة مع أغلب طرق التحليل الكمية الأخرى. وما عدا ذلك فهو يتصف بالسهولة والدقة وعدم الحاجة الى أجهزة غالية الثمن تتطلب صيانة مكلفة اغلب الأحيان.

8.5 ـ التحليل الحجمي والمعايرة

بالمقارنة مع التحليل الوزني يتطلب التحليل الحجمي عمليات أقل، ولذلك فانه **يتم بسرعة اكبر**. وبالاضافة الى ذلك فانه يتميز بالبساطة وسهولة الاجراء، والدقة العالية في النتائج عندما تستند العملية الى تفاعل يمكن معرفة نقطة نهايته بدقة.

إن المبدأ العام للتحليل الحجمي هو ان يضاف حجم يعين تجريبا من محلول أول يحوي مادة مختارة معروفة التركيز الى حجم معروف من محلول ثان يحوي المادة المراد تَعيين تركيزها، بحيث تتفاعل معا فئات غرامية متساوية من المادتين دون زيادة أو نقصان. وبمعنى آخر فانه يتم في التحليل الحجمي تنفيذ تفاعل معين وفق العلاقة الكمية المحدَّدة بمعادلة ذلك التفاعل. ويدعى المحلول ذو التركيز المعروف **بالمحلول المعياري Standard Solution**. أما عملية اضافة هذا المحلول الى المحلول الثاني فتدعى **عملية المعايرة Titration**. ويجري قياس حجم المادة المضافة بواسطة السحاحة Buret ، وهي انبوب اسطواني مدرج حجميًا يحوي حنفية دقيقة ومؤنفة في أسفله.

تهدف المعايرة الى اضافة كمية معينة من المحلول المعياري **مكافئة كيميائيًا** لكمية المجهول المراد معايرته. وهذا يعني أن النسبة المولية للمحلول المعياري المضاف مطابقة للنسبة المولية في معادلة التفاعل الحاصل. ففي معايرة H_2SO_4 بواسطة NaOH :

$$H_2SO_{4(aq)} + 2\ NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4\ (aq)} + 2\ H_2O$$

يجب اضافة مولين من NaOH مقابل كل مول من H_2SO_4. واضافة أي كمية لا تتفق مع هذه النسبة ستؤدي حتما الى نتائج خاطئة.

وتفاعل المعايرة يمكن أن يكون من أحد الانواع التالية :

أ) تفاعل تعديل (تعادل) Neutralization حمض بقاعدة.
ب) تفاعل مادة مؤكسدة مع مادة مختزلة.
جـ) تفاعل ترسيب مادة بأخرى.
د) تفاعل تكوين معقد.

وفي جميع الأحوال يجب أن يميل التوازن بشدة نحو اليمين، أي أن يكون ثابت التوازن كبيرًا جدًا، وأن يكون التفاعل سريعًا.

9.5 ـ حسابات التحليل الحجمي

تستند هذه الحسابات على العلاقة البسيطة التالية :

$$N_1.V_1 = N_2.V_2$$

حيث N_1 ، V_1 حجم ونظامية Normality المحلول الأول و V_2 ، N_2 حجم ونظامية المحلول الثاني اللازم لمعايرة المحلول الأول. وبالطبع فإن هذه العلاقة البسيطة تعني أن عدد المكافئات الغرامية من المحلول الأول يجب أن يساوي عدد المكافئات الغرامية اللازمة من المحلول الثاني للوصول الى **نقطة التكافؤ Equivalent Point**. وتعرَّف نظامية المحلول بأنها عدد المكافئات الغرامية من المادة المعايرة الموجودة في ليتر من المحلول.

يختلف معنى المكافىء الغرامي حسب نوع المعايرة. يضاف الى ذلك أنه **يجب معرفة التفاعل الذي يدخل فيه المركب قبل أن نقرر مقدار الوزن المكافىء لذلك المركب**. وفي الواقع فان نفس المركب قد يكون له وزنان مكافئان مختلفان أو أكثر في بعض الأحيان. ولهذا فانه لا يمكن، بصورة عامة، معرفة الوزن المكافىء للمركب بدون معرفة طبيعة ومعادلة التفاعل الذي يدخل فيه. ففي معايرات التعديل يعرف الوزن المكافىء للمادة التي تدخل في تفاعل التعديل بأنه وزن تلك المادة الذي يساهم بوزن مكافىء من ايون الهيدروجين أو يتفاعل معه. فالوزن المكافىء لحمض الهيدروكلوريك أو حمض الاستيك أو هيدروكسيد الصوديوم هو الوزن الجزيئي لكل من هذه المواد. أما الوزن المكافىء لحمض الكبريت (VI) فهو نصف وزنه الجزيئي لأن الهيدروجين الحمضي الثاني في حمض الكبريت (VI) قوي نسبيا ولا يمكن تمييزه عن الهيدروجين الأول. **أي أن حمض الكبريت (VI) لا يتعادل الا على شكل واحد هو التالي :**

$$H_2SO_4 + 2\,OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\,H_2O$$

أما في حالة حمض الفوسفور (V) فالأمور ليست بتلك البساطة. ذلك أنه يمكن باستعمال بعض المشعرات (كبرتقالي الميثيل) أن يتعدل الهيدروجين الأول فقط :

$$H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

كما أنه يمكن باستعمال مشعر آخر (فينولفثالين) أن يتعدل هيدروجينان معا :

$$H_3PO_4 + 2\,OH^- \longrightarrow H_2PO_4^{2-} + 2\,H_2O$$

ففي الحالة الأولى يكون الوزن المكافىء لحمض الفوسفور (V) هو وزنه الجزيئي، أما في الحالة الثانية فالوزن المكافىء هو نصف الوزن الجزيئي. ولا يمكن في الأحوال العادية معايرة الهيدروجين الثالث في حمض الفوسفور (V) لأنه غاية في الضعف $(K_3 = 5 \times 10^{-13})$*

* بعد تعديل الهيدروجين الثاني يضاف كلوريد الكالسيوم كي يتحرر الهيدروجين الثالث الذي يمكن عندئذ معايرته :

$$2\,HPO_4^{2-} + 3\,Ca^{2+} \rightleftharpoons \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H^+$$

وكذلك الأمر عند معايرة Na_2CO_3 بحمض الهيدروكلوريك اذ يمكن تمييز التعديل الأول (مشعر الفينولفثالين) :

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

عن التعديل الثاني (مشعر برتقالي الميثيل) :

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2CO_3 + NaCl$$

لذلك فان الوزن المكافىء لكربونات الصوديوم هو الوزن الجزيئي لتلك المادة في حال استعمال الفينولفثالين كمشعر، وهو نصف وزنها الجزيئي في حال استعمال برتقالي الميثيل.

أما في معايرات الأكسدة والاختزال فان الوزن المكافىء للمادة المؤكسدة أو المختزلة يتعلق بالتفاعل الذي تدخله المادة (راجع الفقرة 4 ـ 5). وهو يتعين بتغير عدد الأكسدة، ويمكن تعريفه بأنه وزن تلك المادة الذي يأخذ أو يعطي، مباشرة أو بصورة غير مباشرة مولًا واحدًا من الالكترونات. مثال ذلك التفاعل التالي :

$$5\,C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^{-} + 16\,H^{+} \longrightarrow 10\,CO_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

فالوزن المكافىء لايون فوق المنغنات (بيرمنغنات) في هذا التفاعل هو خُمس الوزن الجزيئي، والوزن المكافىء لايون الاوكزالات في هذا التفاعل هو نصف الوزن الجزيئي. وأخيرا فان مفهوم الوزن المكافىء في معايرات التعقيد والترسب ليس واضحا تماما، لذلك يفضل استعمال الوزن الجزيئي المعبر عنه بالصيغة الكيميائية للمركب أي الصيغية Formality (راجع الفقرة 2 ـ 3). أي أنه اذا حللنا مولا واحدا من $AgNO_3$ في لتر من الماء نقول أن المحلول يحوي صيغة غرامية من المادة أي أن تركيزه 1 F واذا حل 0,1 مول من هذه المادة في اللتر نقول أنه 0,1 صيغي (0,1 F) وهكذا.

10.5 ـ نظرية المشعرات اللونية في معايرات التعديل

كما ذكر قبل قليل، يتوقف نجاح عمليات التحليل الحجمي على اضافة كمية مكافئة من المادة المعيارية الى مثيلتها من المادة المعايَرة دون أية زيادة أو نقصان. وعلى هذا الأساس فاننا نحتاج الى ما يشعر بنهاية التفاعل أي تحديد نقطة النهاية. وهكذا يتضح أن أحد الأركان الرئيسية في عملية المعايرة الحجمية يتمثل في المواد المعروفة بالمشعرات (الدلائل) Indicotors. أما هوية ونوعِ المشعر الواجب استخدامه فيتوقف على التفاعل الحاصل اثناء عملية المعايرة الحجمية. وفي دراستنا للانواع المختلفة من عمليات التحليل الحجمي سنحدد المشعر اللازم لكل نوع. وعلى أية حال فان اهم زمر المشعرات هي تلك التي تستعمل في معايرات التعديل وهي ما يعرف باسم المشعرات اللونية.

ان المشعرات اللونية عبارة عن حموض عضوية ضعيفة (واحيانا قواعد) مثل عباد الشمس Litmus وبرتقالي الميثيل (الهليانتين) والفنولفثالين وأصفر الاليزارين وغيرها. تتصف

هذه المواد بخاصة رئيسية وهي أن **للجزيء غير المتأين من المشعر لونا يختلف عن لون الايون الذي ينتج عن تأين المشعر**. ويعود اختلاف اللون الى تغير في الصيغة البنيوية للمشعر، وهو أمر يقع في نطاق الكيمياء العضوية. ففي حالة برتقالي المثيل يحصل التوازن التالي :

اصفر

احمر

لونا مشعر برتقالي الميثيل في الوسطين الحمضي والقاعدي

ففي وسط حمضي يوجد برتقالي الميثيل بالشكل المعتدل (الصيغتان الطنينيتان الوسطى واليمنى) المتميز باللون الأحمر. أما في الوسط القاعدي فيوجد برتقالي الميثيل على شكل ايون سالب (الصيغة اليسرى) لونه أصفر. وكما يتضح من هذه الصيغ فان ربح بروتون أو خسارته من قبل جزيء المشعر يترافق مع تغير في الترابطات داخل الجزيء يؤدي بدوره الى تغير في قدرته على امتصاص الضوء وفي نوع الضوء الممتص مما يؤدي الى تغير في لون المشعر.

وبصورة عامة يمكن الافتراض أن الصيغة العامة للمشعر هي HI_n وأنه يتأين في الماء وفق التوازن :

$$HI_n \rightleftharpoons H^+ + I_n^-$$

(لون 1) (لون 2)

وكالعادة يعطى ثابت التوازن بالعلاقة :

$$K = \frac{[H^+][I_n^-]}{[HI_n]} = [H^+]\frac{[I_n^-]}{[HI_n]}$$

فلكي يتغلب لون الايون I_n^- يجب أن تكون النسبة $[I_n^-]/[HI_n]$ مساوية 10 على الاقل. ففي حالة مشعر الفنولفثالين، حيث الايون I_n^- وردي اللون والجزيء HI_n عديم اللون، يتغلب لون الايون عندما يكون :

$$\frac{[I_n^-]}{[HI_n]} \geqslant 10$$

ويتحقق ذلك في تركيز لايون الهيدروجين يحقق العلاقة : $\frac{K}{[H^+]} \geqslant 10$

أو $\frac{10}{K} \geqslant \frac{1}{[H^+]}$. وبأخذ لوغاريتم الطرفين يكون لدينا $pH \geqslant 1 - \log K$ وفي حالة الفنولفثالين وجد أن K تساوي $7,9 \times 10^{-10}$. وهكذا فانه كي يكون لون المشعر ورديا يجب أن تتحقق المتراجحة $pH \geqslant 1 + 9,1$ أي : $pH \geqslant 10,1$.

وبالمقابل يجب كي يصبح المحلول عديم اللون أن تكون النسبة $\frac{[I_n^-]}{[HI_n]}$ مساوية $\frac{1}{10}$ أو أقل من ذلك ويتحقق ذلك في تركيز لايون الهيدروجين يحقق العلاقة :

$$\frac{K}{[H^+]} \leqslant \frac{1}{10}$$

وكما سبق فان ذلك يقال قيم PH معينة : $pH \leqslant - 1 - \log K$

وبتبديل قيمة K تؤول المتراجحة هذه إلى : $pH \leqslant 8,1$ فضمن هذا الشرط يكون مشعر الفنولفثالين عديم اللون.

والخلاصة أنه اذا كانت pH للمحلول الذي يحوي الفنولفثالين 8,1 أو أقل فإن المحلول يكون عديم اللون، واذا كانت 10,1 أو أكثر فإنه يكون وردي اللون. أما بين هذين الرقمين فيكون اللون وسطا بين لوني الايون والجزيء غير المتفكك. **فالمجال 8,1 ـ 10,1 هو مجال pH الذي يتغير فيه لون المشعر.** يتضح من هذه المناقشة أن **لكل مشعر مجال pH معين يغير فيه لونه، وأن هذا المجال يتوقف على ثابت تأينه. وبمعنى آخر فان هذا المجال يعطى بالعلاقة :**

$$pH = PK \mp 1$$

فعندما يكون $pH \geqslant PK + 1$ يكون للمشغر لون، وعندما يكون $pH \leqslant PK - 1$ يكون للمشعر لون آخر.

وقد يتساءل المرء عن سبب اختيار العدد 10 كنسبة بين التركيزين $[I_n^-]$ و $[HI_n]$ للحكم بتغلب لون على آخر. والجواب أن هذا الأمر تقريبي ويعود الى قدرة العين على تمييز الالوان. وأغلب البشر يحكمون بأن لون كأس من الماء أحمر اذا أضيفت اليه عشر قطرات من حبر أحمر وقطرة واحدة من حبر أزرق. وكذلك الأمر نحكم بأن لون الماء أزرق اذا أضيفت اليه عشر قطرات من حبر أزرق وقطرة واحدة من حبر أحمر. وعلى أية حال فان مجال pH الذي يغير فيه مشعر معين لونه، يعين تجريبيا بتغيير pH تدريجيًا للمحلول الحاوي للمشعر وملاحظة تغير اللون.

تفيد المشعرات في تقدير pH محلول تقديرا تقريبيا. أما قياس pH محلول بدقة فيتم بواسطة مقياس pH. وتكمن فائدة المشعرات الأساسية في كشف التغيرات الكبيرة في قيمة pH

المحلول التي تترافق مع عمليات معايرات التعديل. وهذا ما سنتحدث عنه في الفقرة المقبلة. وفي نهاية الكتاب جدول بأهم المشعرات اللونية المستعملة في الكيمياء مرفقة بمجال pH الذي يغير فيه كل مشعر لونه، وكذلك المحل الذي يستعمل عادة لحل كل مشعر.

تمرين (5 ـ 7) : ان مشعر أزرق بروموثيمول حمض ضعيف يبلغ ثابت تأينه 8×10^{-8} . ما هي نسبة تركيز الحمض الى تركيز الايون عندما $pH = 7$. عند أي قيمة pH تساوي هذه النسبة 1 ؟

الحل :

$$K_a = \frac{[H^+][I_n^-]}{[HI_n]}$$

ومنه :

$$\frac{[I_n^-]}{[HI_n]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{8 \times 10^{-8}}{10^{-7}} = 0,8$$

لكن المطلوب هو $\frac{[HI_n]}{[I_n^-]}$ الذي يساوي في هذه الحالة $\frac{1}{0,8} = 1,25$

ولكي تساوي النسبة السابقة 1 يجب أن يكون $[H^+] = 8 \times 10^{-8}$ أي $pH = 7,10$

11.5 ـ معايرة حمض قوي بقاعدة قوية

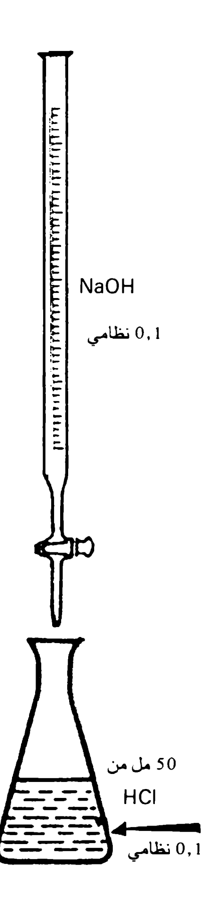
لقد درسنا سابقا معايرة حمض بقاعدة بصورة كيفية ورأينا أن التعادل يحصل عندما يضاف عدد من المكافئات الغرامية من الحمض الى عدد مماثل من المكافئات الغرامية من القاعدة، وأنه يعبر عن هذا التساوي بالعلاقة :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

حيث V_1 ، N_1 حجم الحمض ونظاميته و V_2 ، N_2 حجم القاعدة ونظاميتها.

ونستطيع الآن أن نفهم عملية المعايرة بصورة كمية بعد أن درسنا التوازن في المحاليل المائية، وكذلك مفهوم pH. فهذه العملية هي التفاعل المعاكس لتفكك الماء. وبمعنى آخر فإن المعايرة هي التوازن التالي عندما يتجه من اليسار الى اليمين :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$



الشكل (5 ـ 1) : معايرات الحمض ـ قاعدة

تتم هذه العملية بالاضافة التدريجية للقاعدة بواسطة السحاحة الى الحمض الموجود في إرلينة تحت هذه السحاحة شكل (5 ـ 1). والمطلوب الآن هو دراسة التغير التدريجي للحموضة pH الذي يحصل أثناء اضافة القاعدة الى الحمض. لنفرض أننا نعاير 50 مل من حمض الهيدروكلوريك 0,1 نظامي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم 0,1 نظامي تضاف بالتدريج الى الحمض. يبين الشكل (5 ـ 2) كيف تتغير pH المحلول الناتج. أما الطريقة المتبعة في حساب pH فانها تقوم على حساب المكافئات الحمضية المتبقية بعد اضافة مقدار معين من القاعدة، ثم حساب $[H^+]$ من معرفة الحجم الكلي للمحلول. فقبل اضافة القاعدة تكون قيمة pH المحلول الموجود في الأرلينة 1. أما عندما يكون قد أضيف 30 مل من القاعدة فيتبقى $\frac{0,1 \times 20}{1000}$ مكافىء غرامي من الحمض، وهي موجودة في 30 + 50 = 80 مل من المحلول. اذن :

$$[H^+] \quad \frac{0,002}{80} \times 1000 = 0,025 \text{ M}$$

فتكون pH المحلول : $pH = -\log[H^+] = -\log 2,5 \times 10^{-2} = 1,6$

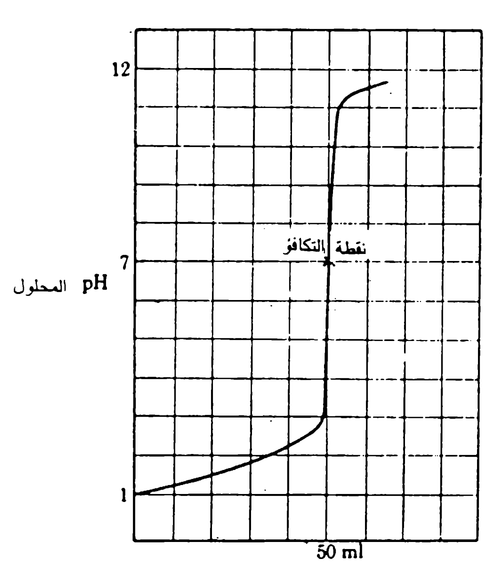
نلاحظ أن pH التي كانت 1 قبل أن تضاف أي قاعدة تغيرت بمقدار 0,6 فقط عند اضافة 30 مل. وفي الحقيقة فانها تتغير ببطء حتى اضافة 49 مل من القاعدة. عند هذه النقطة يتبقى من الحمض 50 ـ 49 = 1 مل لم يتفاعل. فعدد المكافئات الغرامية الباقية من الحمض هي :

$\frac{1 \times 0,1}{1000}$ = 10^{-4} موجودة في (49 + 50) مل من المحلول، وبالتالي :

$$[H^+] = 10^{-4} \times \frac{1000}{99} \approx 10^{-3}, \ pH = 3$$

أما عند اضافة 50 مل تماما من القاعدة أي عند تمام التعديل فان pH المحلول تساوي عندئذ 7. **تدعى هذه النقطة على منحني التعديل بنقطة التكافؤ، وهي بالتعريف النقطة التي تقابل كميات متكافئة من الحمض والقاعدة.** نلاحظ أن إضافة آخر مل من القاعدة غيرت pH بمقدار أربع وحدات بينما لم تغيرها 49 مل من القاعدة الا بمقدار وحدتين. لنفرض أننا أضفنا 1 مل اضافية من القاعدة بعد أن تم التعادل، فيكون عدد المكافئات الغرامية الزائدة من القاعدة $\frac{1 \times 0,1}{1000}$ = 10^{-4} وهي موجودة في 101 مل من المحلول، لذلك :

$$[OH^-] = 10^{-4} \times \frac{1000}{101} \approx 10^{-3}, \ pH = 11$$



الشكل (5 ـ 2) :

منحني معايرة 50 مل من 0,1 نظامي HCl بـ 50 مل من 0,1 نظامي NaOH

نستنتج من ذلك أن pH المحلول المعايَر تعاني قفزة شديدة عند حصول التعادل. هذه القفزة هي التي تجعل بالامكان اجراء عملية المعايرة والحصول على نقطة التكافؤ بدقة واحكام.

ذلك أن المشعرات اللونية التي شرح فعلها في الفقرة السابقة تستطيع أن تكشف هذه القفزة المرافقة لحصول التعادل. ويمكن القول كقاعدة عامة أن المشعر المختار والمناسب لكشف نقطة التكافؤ في تفاعل تعديل معين هو **المشعر الذي يقع المجال الذي يغير فيه لونه ضمن هذه القفزة**. وبما أن نقطة التكافؤ تقع في منتصف هذه القفزة تقريبا لذلك يمكن القول أيضا أن pH المحلول عند نقطة التكافؤ هي التي تعين المشعر المناسب. **ونقطة النهاية End Point التي تترافق مع تغير لون المحلول** تعني أن المعايرة قد انتهت، حيث يجب عندئذ تسجيل الحجم الذي أضيف من السحاحة. فاذا كانت الأمور تجري بصورة مثالية يجب أن تماثل نقطة النهاية نقطة التكافؤ، ولكن نادرا ما يحصل ذلك. وعلى أية حال فان الفرق بين النقطتين غير ذي معنى اذا جرت المعايرة بصورة صحيحة. وعلى هذا الأساس يمكن القول أنه في معايرة حمض قوي بقاعدة قوية هناك العديد من المشعرات التي يمكن استعمالها لكشف نقطة النهاية : برتقالي الميثيل، أحمر الميثيل، عباد الشمس، فينول فثالين... وبالاحرى يمكن استعمال أي مشعر يغير لونه بين pH = 3 و pH = 11.

12.5 ـ معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

يجب الانتباه أولا أنه بغض النظر عن قوة الحمض والقاعدة المتفاعلين نحتاج دوما كميات متكافئة من الحمض والقاعدة للوصول الى نقطة التكافؤ. وبمعنى آخر اذا عايرنا 50 مل من حمض الاستيك 0,1 N ، فإننا نحتاج لتعديلها 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0,1 N رغم أن حمض الاستيك ضعيف. والفارق بين معايرة HCl و HAc هو المادة الناتجة عن التعادل.

ففي الحالة الأولى نحصل نتيجة للتعديل على NaCl :

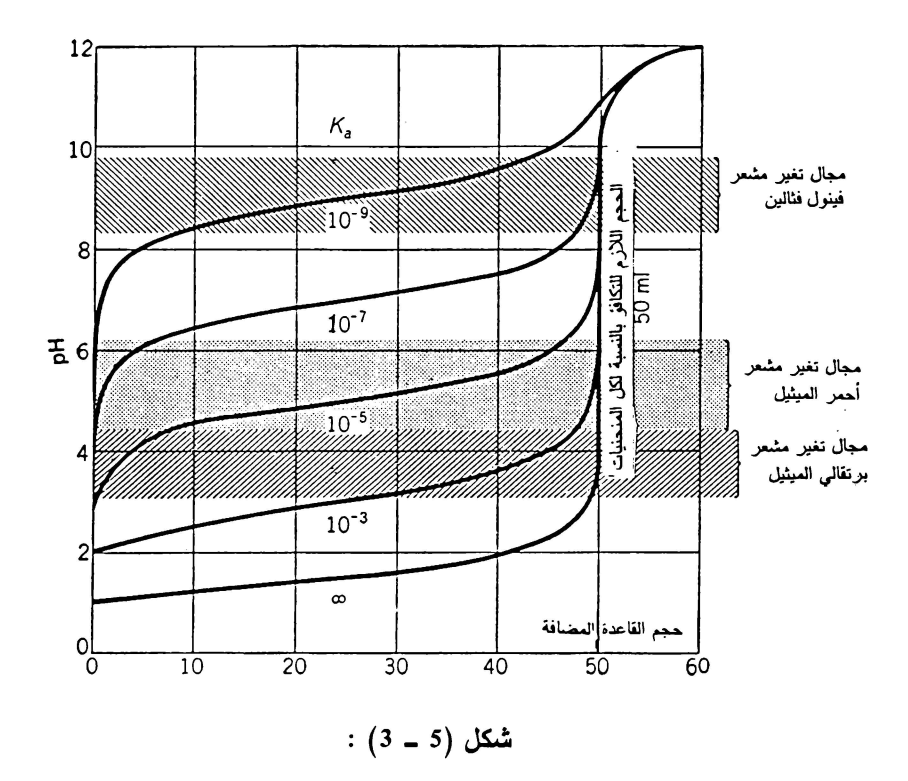
$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

بينما نحصل على NaAc في الحالة الثانية :

$$HAc + NaOH \rightleftharpoons NaAc + H_2O$$

وعلى هذا الأساس فان pH المحلول عند نقطة التكافؤ في الحالة الأولى هي 7، أما في الحالة الثانية فهي أعلى من 7 بسبب تحلل NaAc في الماء، واكتساب المحلول للصفة القاعدية نتيجة لذلك.

وعلى أية حال فان منحني المعايرة يأخذ الشكل (5 ـ 3). فقيمة pH في البدء ليست 1 بل حوالي 2,9 (علل ذلك). وأما قيمة pH عند نقطة التكافؤ فليست 7 بل 8,72 (احسب ذلك بالرجوع الى الفقرة (3 ـ 14) وباعتبار أن تركيز اسيتات الصوديوم في المحلول النهائي هو 0,05 M بسبب تمديد المحلول الى الضعف في نهاية المعايرة). وعندما يجرى حساب pH لمراحل المعايرة المختلفة فيجب ان نعتبر أن المحلول يحتوي على الحمض الضعيف وملحه.



شكل (5 ـ 3) :

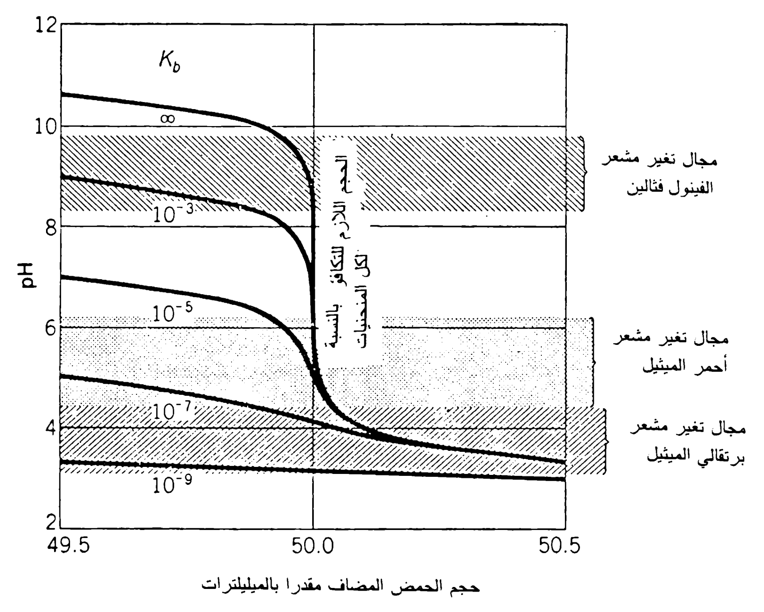
منحني معايرة 50 مل من الحمض 0,1 N HA بهيدروكسيد الصوديوم 0,1 N

أما المشعر المستعمل في هذا النوع من المعايرة فانه يتوقف على ثابت تأين الحمض الضعيف كما يتضح من الشكل السابق. ففي حالة حمض الاستيك يستعمل مشعر فينول فثالين لكشف نقطة التكافؤ لأن pH المحلول المتعادل تقع ضمن المجال الذي يغير فيه هذا المشعر لونه.

وكما هو واضح من الشكل السابق، فان القفزة في قيمة pH ، عند الاقتراب من نقطة التكافؤ، تصبح ضيقة كلما ازداد ضعف الحمض، بحيث لا يمكن بهذه الطريقة اجراء معايرة دقيقة لحمض ضعيف يكون ثابت تأينه أصغر من 10^{-7}.

13.5 ـ معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي

يأخذ منحني المعايرة في هذه الحالة الشكل (5 ـ 4)، حيث رسمت منحنيات المعايرة لقواعد مختلفة تتباين في ثابت تأينها. يلاحظ هنا أن منحني المعايرة يبدأ من الأعلى وليس من الأسفل لأن المادة المعايرة هي القاعدة وليست الحمض كما في الشكلين السابقين. كما يمكن الاستنتاج هنا أيضا بأنه لا يمكن معايرة قاعدة شديدة الضعف بهذه الطريقة. لاحظ أيضا أن الشكل (5 ـ 4) يمثل جزءا من منحني المعايرة، وهو الجزء القريب من نقطة التكافؤ.



شكل (5 ـ 4) :

منحني معايرة 50 مل من القاعدة 0,1 N BOH بحمض الهيدروكلوريك 0,1 N

14.5 ـ معايرة حمض متعدد الوظيفة بقاعدة قوية

يمثل الشكل (5 ـ 5) منحني معايرة حمض الفوسفور H_3PO_4(V) بهيدروكسيد الصوديوم. وكما يظهر من هذا الشكل فان ثمة قفزتين في منحني تغير pH المحلول اثناء المعايرة. وفي الواقع فان حمض الفوسفور (V) يحوي ثلاثة بروتونات قابلة للتأين المرحلي :

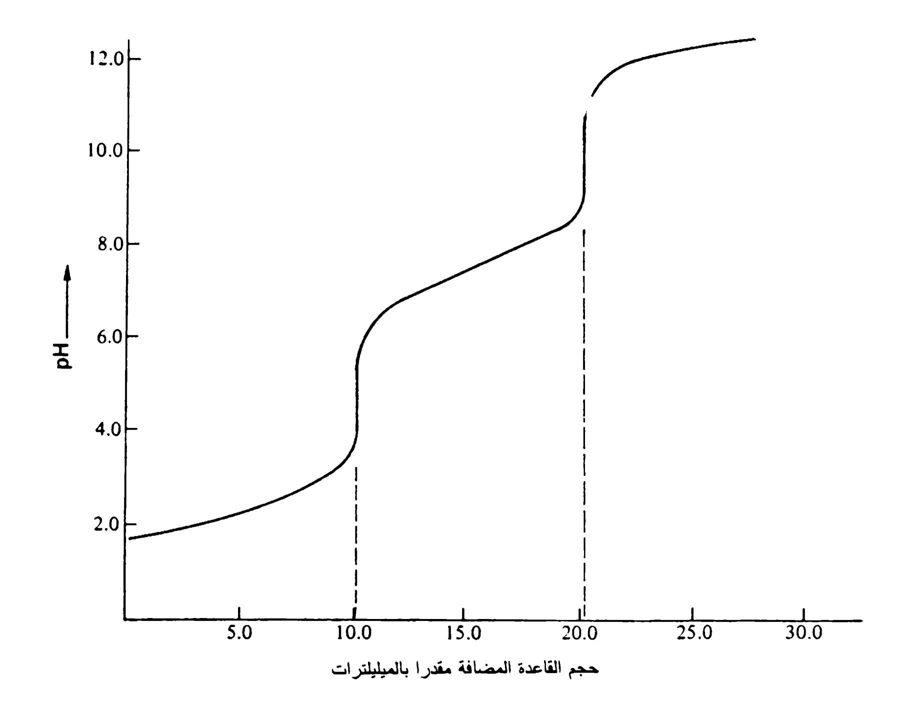
$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 5,9 \times 10^{-3}$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$$

ويتضح من ثوابت التأين أن $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ، وبالتالي فان تفاعل التعديل الأول يكتمل عمليا قبل أن يبدأ تعديل البروتون الثاني لحمض الفوسفور (V) بصورة محسوسة.

$$H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

وكذلك الأمر بالنسبة لتفاعل تعديل البروتون الثاني :

$$H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$



شكل (5 ـ 5) :
منحني معايرة 10 مل من حمض الفوسفور (V) 0,1 M بهيدروكسيد الصوديوم 0,1 M

أما البروتون الثالث فتستحيل معايرته بهذه الطريقة لأنه ضعيف جدا. وبالاحرى فانه ليس ثمة قفزة ثالثة حادة في منحني pH الذي يبينه الشكل السابق.

عندما يتعدل حمض الفوسفور (V) حتى نقطة التكافؤ فان مولا واحدا من NaOH يكفي لتعديل مول من الحمض. وفي هذه الحالة يحوي المحلول النظامي من حمض الفوسفور(V) مولا واحدا من الحمض في اللتر. وبما أن المادة الناتجة NaH_2PO_4 ذات خواص حمضية لذلك فان المشعر الذي يستعمل لكشف نقطة التكافؤ في هذه المعايرة يمكن أن يكون برتقالي الميثيل.

أما عندما يتعادل حمض الفوسفور(V)حتى نقطة التكافؤ الثانية فانه يلزم مولان من NaOH لتعديل مول من الحمض :

$$H_3PO_4 + 2\,OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2\,H_2O$$

وفي هذه الحالة يحوي المحلول النظامي من حمض الفوسفور(V)نصف مول من الحمض في اللتر. وبما أن الملح الناتج Na_2HPO_4 ذو صفات قاعدية بسبب التحلل في الماء لذلك فان المشعر الذي يستعمل لكشف نقطة التكافؤ هو الفينول فثالين.

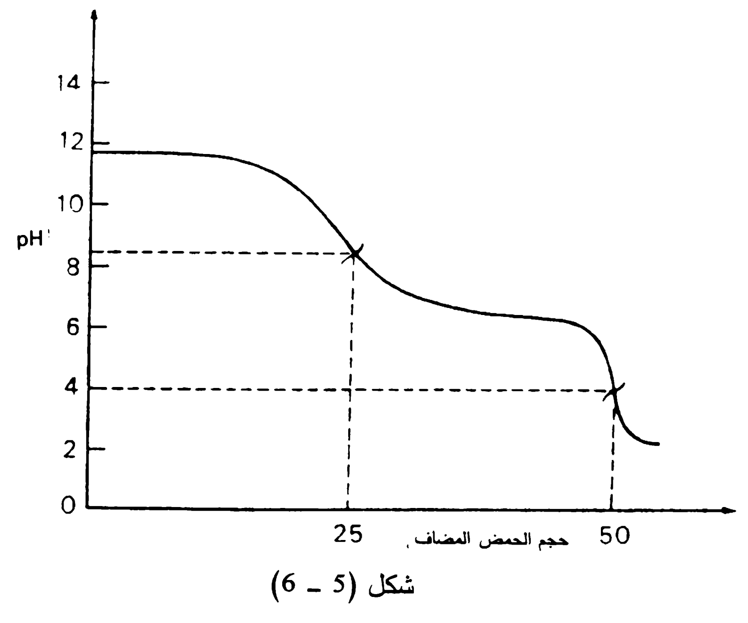
ويمكن اعتمادا على ثوابت تأين حمض الفوسفور (V) حسب pH المحلول عند نقطتي التكافؤ الأولى والثانية. وقد وجد أن pH النقطة الأولى تقع ضمن مجال تغير لون برتقالي الميثيل، وأن pH النقطة الثانية تقع ضمن مجال تغير لون الفينول فثالي.

15.5 ـ معايرة كربونات الصوديوم بحمض قوي

ان ايون الكربونات قاعدة متوسطة القوة، ثنائية الوظيفة ويمكن معايرتها مرحليا :

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$$

وقد وجد أن pH المحلول عند نقطة التكافؤ الأولي تقرب من 8,5. ولذلك يستعمل مشعر فينول فثالين لكشفها علما بأن هذه النقطة ليست دقيقة تماما لأن القفزة في منحني pH عند تلك النقطة ليست حادة. أما تعديل الوظيفة الثانية فهو أوضح وأدق من التعديل الأول، ويتم عند pH قريبة من 4، ولذلك يستعمل مشعر برتقالي الميثيل لكشفه. وعلى هذا الأساس، فعندما تستخدم كربونات الصوديوم كمادة قاعدية معيارية، يُفضل أن تلعب دور **قاعدة ثنائية الوظيفة** دفعة واحدة، أي يفضل أن تستخدم الوظيفتان معا وذلك باستعمال مشعر برتقالي الميثيل (الشكل 5-6).



شكل (5 ـ 6)

منحني معايرة 25 مل من المحلول Na_2CO_3 0,1 M, بحمض الهيدروكلوريك 0,1 N

والكربونات مثال لكثير من الأملاح التي يمكن معايرة محاليلها تماما كمعايرة حمض أو قاعدة عاديين. وهذا النوع من الأملاح هو المشتق من حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة، كما هو الأمر في البوراكس $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ مثلا.

تمرين (5 ـ 7) : تزن عينة من كربونات الصوديوم اللامائية unhydrous 2,68 غرام. لاختبار نقاوة هذه العينة حلت في ماء مقطر واكمل الحجم الى 100 مل. وقد احتاجت معايرة 10 مل من هذه العينة 25,1 مل من 0,2 N HCl باستعمال برتقالي الميثيل كمشعر. عين نقاوة العينة.

الحل : بما أن المشعر المستعمل هو برتقالي الميثيل فان التفاعل الحاصل في المعايرة هو :

$$Na_2CO_3 + 2H^+ \longrightarrow H_2CO_3 + 2Na^+$$

فالوزن المكافيء لكربونات الصوديوم في هذا التفاعل نصف وزنها الجزيئي أي 53.

وبما أن حجمي المحلولين المعاير والمعايَر معروفان لذلك نطبق العلاقة الأساسية في التحليل الحجمي :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$25,1 \times 0,2 = N_2 \times 10$$

$$N_2 = \frac{25,1 \times 0,2}{10} = 0,502$$

فعدد غرامات Na_2CO_3 النقية في اللتر في هذه الحالة هو : 26,60 = 53 × 0,502 غ. ففي 100 مل يوجد 2,660 غرام من الكربونات النقية. بما أن وزن العينة المفحوصة هو 2,68 غ لذلك فان نقاوة المادة تبلغ $\frac{2,66}{2,68} \times 100 = 99,25$ %.

16.5 ـ المواد المعيارية في معايرات التعديل

يتضح من كل انواع معايرات التعديل السابقة أن ثمة حاجة ماسة لمواد معيارية لاستخدامها في تحضير المحاليل الضرورية لهذه المعايرات. ففي التمرين السابق استخدم محلول 0,2 N HCl للتأكد من نقاوة كربونات الصوديوم. ويتضح من هذا التمرين أنه اذا لم تكن نظامية الحمض المستعمل 0,2 موثوقة تماما فان عمليات التحليل الحجمي تفقد مصداقيتها.

وليس من السهل دوما تحضير محلول معياري بتركيز موثوق بدءا من مادة صلبة أو محلول مركز معين. ويعود ذلك في أغلب الاحيان الى كون المادة التي نبدأ بها ذات نقاوة غير مؤكدة، أو أنها تحوي كميات مختلفة من الماء أو أنها تمتص الرطوبة أو CO_2 من الجو عند تناولها. في مثل هذه الأحوال يُحضَّر محلول بتركيز يقارب المطلوب ثم يعين التركيز الدقيق للمادة المنحلة بعملية تعيير أو تقييس Standardization. وتدعى المادة المرجعية المستعملة في عملية التعيير هذه **بالمادة المعيارية الأولية Primary Standard**. ومثل هذه المادة يجب أن تحقق عدة شروط :

أ) أن تكون ذات نقاوة معلومة، كأن تكون صرفه (100 %) أو قريبة من ذلك.

ب) أن يكون تفاعلها مع المادة المراد تعييرها تفاعلا محددا يخضع لمعادلة كيميائية معروفة.

جـ) ألا يتضمن تناولها أية صعوبات، وأن تكون متوفرة على أوسع نطاق ممكن.

د) يفضل أن يكون وزنها الجزيئي مرتفعا بحيث لا تؤدي عدم دقة الوزن الى اخطاء لا يمكن تجاهلها.

وسنرى فيما يلي كيف تحضر المحاليل الحمضية المعيارية وما هي المواد المعيارية الأولية المستعملة لتعييرها. ثم نبحث الشيء ذاته بالنسبة للقواعد.

1) المحاليل الحمضية المعيارية

يعتبر حمض الهيدروكلوريك اكثر الحموض استعمالا في معايرات التعديل. ويأتي بعده في الاستعمال H_2SO_4 و $HClO_4$. وعمليا يحضر محلول من HCl بتركيز يقرب من المطلوب بدءا من محلول HCl المركز الذي تعرف كثافته وتركيبه الوزني المئوي (راجع الفقرة 2 ـ 3) ثم يعين تركيزه بدقة بعملية معايرة تستخدم فيها قاعدة معيارية أولية.

أهم المواد المعيارية الأولية المستعملة لتعيير المحاليل الحمضية السابقة **كربونات الصوديوم والبوراكس**. وتستعمل لهذا الغرض كربونات الصوديوم اللامائية شديدة النقاوة Reagent grade والتي توجد بشكل مسحوق. تسخن هذه المادة في فرن حتى الدرجة 285° م لمدة ثلاثين دقيقة على الأقل، الأمر الذي يضمن ازالة أي رطوبة فيها، كما يؤدي الى تحويل أية آثار من $NaHCO_3$ الى Na_2CO_3. توزن الكمية المطلوبة حالا بعد التبريد في مجفف، وتحل في الحجم المطلوب من الماء. يعاير حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول الكربونات حتى نقطة نهاية برتقالي الميثيل. الوزن المكافىء لكربونات الصوديوم عندئذ هو 53.

أما البوراكس الذي يستعمل ايضا كمادة معيارية أولية فهو تترابورات الصوديوم Sodium tetraborate الذي يحتوي على عشرة جزيئات من ماء التميه $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$. وهو عبارة عن ملح لحمض ضعيف جدا يتفاعل في المحاليل مع الحموض القوية وفق المعادلة :

$$B_4O_7^{2-} + 2\,H^+ + 5\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3BO_3$$

ولهذا فان وزنه المكافىء نصف وزنه الجزيئي. أما pH عند نقطة التكافؤ فهي حوالي 5,1 الأمر الذي يعني أن المشعر المناسب للتفاعل السابق هو أحمر الميثيل. يحضر هذا الملح في حالة نقية باعادة تبلوره من محلول مائي في درجات حرارة أقل من 55° م. ويحفظ بجوار NaBr الماص للرطوبة، بحيث يتوفر الجو الملائم للبوراكس للحفاظ على تركيبه.

تحفظ الحموض المعيارية، بعد تعيين تركيزها الدقيق، في أوعية زجاجية محكمة الاغلاق لمنع تبخر الماء، وكذلك لمنع امتصاص أية مواد غير مرغوب بها من جو المختبر.

2) المحاليل القاعدية المعيارية

يعتبر هيدروكسيد الصوديوم القاعدة الإكثر استعمالا في هذا المجال. وهو يشارك القواعد المعيارية الأخرى في ضرورة حفظه بصورة محكمة تمنع امتصاصه لثنائي اوكسيد الكربون CO_2 من الجو، إذ أن ذلك مصدر للعديد من الصعوبات بسبب تكون Na_2CO_3. والطريقة المستعملة لتحضير هذا المحلول هي حل 50 جزءًا وزنيًا من NaOH الصلب والمتوافر على شكل حبيبات تشبه العدس، في 50 جزءًا وزنيًا من الماء. ففي مثل هذا المحلول المركز تترسب كربونات الصوديوم. يؤخذ جزء من المحلول الرائق الطافي ويحضر منه محلول NaOH بالتركيز المطلوب بالتقريب. يستعمل في عملية تحضير المحلول المركز وفي عملية التمديد ماء مغلي طرد منه CO_2 بالغليان، أو ماء تخلص من CO_2 بالمرور على عمود من مزيج من المبادلات الايونية Ion Exchangers الموجبة والسالبة.

أهم المواد المعيارية الأولية المستعملة لتعيير المحاليل القاعدية السابقة فثالات البوتاسيوم والهيدروجين (**فثالات البوتاسيوم الحامضية) وحمض السلفاميك**. فالمادة الأولى $KHC_8H_4O_4$ يحتمل كثيرا أن تكون المادة الاكثر استعمالا في تعيير المحاليل القاعدية المقياسية، وبالتالي في تعيير المحاليل الحمضية المقياسية. وهذا المركب عبارة عن ملح حمضي مشتق من حمض الفثاليك (ثابت تأينه الثاني $K_2 = 3,1 \times 10^{-6}$). ولذلك فان هذا الملح يتصرف في المحلول كحمض ضعيف وحيد الوظيفة، كما أن pH نقطة تكافؤه مع هيدروكسيد الصوديوم تقع في مجال تغير لون مشعر الفينول فثالين.كذلك فإن هذا الملح الحمضي مادة ثابتة يمكن أن تسخن حتى الدرجة 130° م دون أن تتفكك، كما أنه غير ماص للرطوبة، ويتوفر بدرجة عالية من النقاوة.

أما حمض السلفاميك NH_2SO_3H فهو حمض قوي أحادي الوظيفة. وهو ذو قفزة pH عريضة، تتراوح بين 4 و 9، عندما يعاير بهيدروكسيد الصوديوم، ولذلك يمكن استعمال العديد من المشعرات لكشف نقطة التكافؤ. وهو مادة ثابتة في الهواء، ولكنه يتحول ببطء في محلوله المائي الى NH_4HSO_4. ولذلك فان المعايرة به يجب أن تتم مباشرة بعد تحضير محلول معياري منه.

وأخيرا يجب التنبيه الى أن المحاليل القلوية تؤثر في الأوعية الزجاجية ولذلك فانها يفضل أن تحفظ في قوارير من البولي ايثلين، ويمكن أن تحفظ في قوارير من زجاج البوروسيليكات لفترة محدودة.

تمرين (5 ـ 8) : لتحضير لتر من محلول 0,5 N HCl أخذت 45 مل من حمض HCl مركز كثافته 1,18 غ/مل ويحوي 38 % وزنا من الحمض الصافي، وحلت في الماء بحيث أصبح الحجم النهائي لترًا واحدًا. لتعيير هذا الحمض حضر محلول من كربونات الصوديوم النقية يحوي 21,20 غ من هذه المادة في اللتر. وضع 20,0 مل من محلول الكربونات في كأس نظيف وعويرت بمحلول الحمض حتى نقطة برتقالي الميثيل. كررت هذه المعايرة ثلاث مرات

ووجد أن وسطي الحجم المستعمل من الحمض هو 14,85 مل. والمطلوب :

أ) ما هي نظامية محلول الكربونات المستعمل في هذه المعايرة ؟

ب) ما هي نظامية الحمض الممدد ؟

جـ) ما هي نظامية الحمض الممدد بافتراض أن مواصفاته من حيث الكثافة والتركيب الوزني صحيحة ؟

د) كم يجب أن نأخذ من المحلول الممدد بحيث اذا مددناه بالماء حصلنا على المحلول المطلوب أي 0,5 N تماما ؟

الحل :

أ) بما أن برتقالي الميثيل هو المشعر المستعمل لذلك فان وظيفتي الكربونات تتعدلان معا. ولهذا فان الوزن المكافىء للكربونات هو نصف الوزن الجزيئي، أي 53. وبالتالي فان نظامية محلول الكربونات هي :

$$N = \frac{21,20}{53} = 0,4$$

ب) نطبق العلاقة : $N_1V_1 = N_2V_2$

$N_2 = 0,538$: ومنه $20 \times 0,4 = 14,85 \times N_2$

جـ) وزن اللتر من المحلول المركز = $1000 \times 1,18 = 1180$ غ

ويحوي من الحمض الصافي $1180 \times \frac{38}{100} = 448,4$ غ

فتركيزه المولي اذن : $\frac{448,4}{36,5} = 12,28$ مول/لتر.

بما أن 45 مل من الحمض المركز مددت الى لتر بالماء فإن تركيز المحلول الناتج هو :

$$\frac{45 \times 12,28}{1000} = 0,552 \text{ مول/لتر}$$

نستنتج من اختلاف النتيجتين أن مواصفات المحلول المركز ليست دقيقة تماما، وأنه يحوي من الحمض الصافي أقل قليلا مما يجب.

د) مرة ثانية نطبق العلاقة

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$0,538 \times V_2 = 0,5 \times 1000$$

ومنه : $V_2 = 929,3 \text{ ml}$

يجب اذن أن نأخذ 929,3 مل من محلول الحمض الممدد وان نكمل حجمها الى اللتر بالماء المقطر. وعلى أية حال يجب تعيير المحلول الناتج مرة ثانية بواسطة محلول الكربونات 0,4 N للتأكد من عياريه الحمض الناتج.

تمرين (5 ـ 9) : لمعرفة نظامية محلول NaOH تستعمل فثالات البوتاسيوم الحامضية (الوزن الجزيئي 204) حيث وزن 0,8632 غ من هذه المادة وحلت بالماء. وعندما جرت معايرة محلول الفثالات الناتج بواسطة محلول NaOH وجد أن الوصول الى نقطة التكافؤ (باستعمال الفينول فثالين كمشعر) يحتاج 38,64 مل من المحلول القاعدي. ما هي نظامية NaOH ؟

الحل : نطبق العلاقة :

$$\frac{NV}{1000} = \frac{x}{E}$$

$$\frac{N \times 38,64}{1000} = \frac{0,8632}{204}$$

ومنه

$$N = 1,094$$

17.5 ـ معايرات الاكسدة والاختزال

لقد سبق وشرح هذا الموضوع في الفصل السابق اثناء الحديث عن الاكسدة والاختزال (راجع الفقرة 4 ـ 5). ويمكن أن نضيف هنا أن المعايرات الحجمية القائمة على حادثة الاكسدة ـ اختزال كثيرة وذات تطبيقات عملية واسعة. وسنركز اهتمامنا هنا على منحنيات المعايرة، وعلى انواع جمل الاكسدة ـ اختزال المختلفة.

يمكن الحصول على منحني معايرة اكسدة ـ اختزال، كما في حالة معايرات التعديل، برسم تغيرات اللوغاريتم السالب لتركيز المادة المعايَرة كتابع لحجم المحلول المضاف، ولكن وجد أن من الأفضل رسم كمون نصف الخلية كتابع لحجم المحلول المضاف، لأن معادلة نرنست (راجع الفقرة 4 ـ 14) تبين أن ذلك الكمون تابع لوغاريتمي لتركيز المادة المعايرة. وبالاضافة الى ذلك فان كشف نقطة النهاية بطريقة قياسات الكمون ذو علاقة وثيقة بكمون نصف الخلية. وسنستثمر هذه العلاقة مستقبلا لتعيين نقطة الغاية عندما يصعب تحديدها بالمشعرات.

ان النموذج المستعمل لحساب منحني المعايرة من هذا النوع عبارة عن خلية تتألف من نصفين : النصف الأول هو المحلول الحاوي للمادة المعايَرة والنصف الثاني مسرى الهيدروجين

المعياري. ويتصل النصفان عبر جسر ملحي. وبالطبع فان هذا الترتيب الفيزيائي قد يستعمل أولا عند القيام بالمعايرة الفعلية، ولكنه يساعد على أية حال في فهم مجرى المعايرة :

وسنحسب الآن منحني المعايرة لحالة اكسدة ـ اختزال نتضمن ذات العدد من الالكترونات في نصفي التفاعل، مثل حالة معايرة Fe^{2+} بمحلول كبريتات السيريوم (IV) :

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

نكتب أولًا نصفي التفاعل ومعادلة نرنست لكل نصف :

$$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+} \qquad E = 0,68 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$Ce^{4+} + e^{-} \longrightarrow Ce^{3+} \qquad E = 1,44 + 0,059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3-}]}$$

لنفترض أن لدينا 50 مل من محلول $0,1\ M\ FeSO_4$ وأننا نعايرها بمحلول $0,1\ M\ Ce^{4+}$ ولنحسب كمون نصف الخلية الأول أو الثاني. فبعد اضافة 1 مل من Ce^{4+} ، وبما أن التفاعل يسير نحو اليمين بصورة تامة تقريبا يمكن القول بأن 0,1 ميلي مول من Fe^{3+} قد تكوّن وأن 4,9 ميلي مول من Fe^{2+} لا تزال في المحلول. ويجب بالطبع أن تقسم هذه الكميات على الحجم الكلي للحصول على التركيز، ولكن بما أن الحد اللوغاريتمي يحوي نسبة تركيزين فإن الحجم يحذف وتؤول نسبة التركيزين الى نسبة الكميتين. وهكذا فإن :

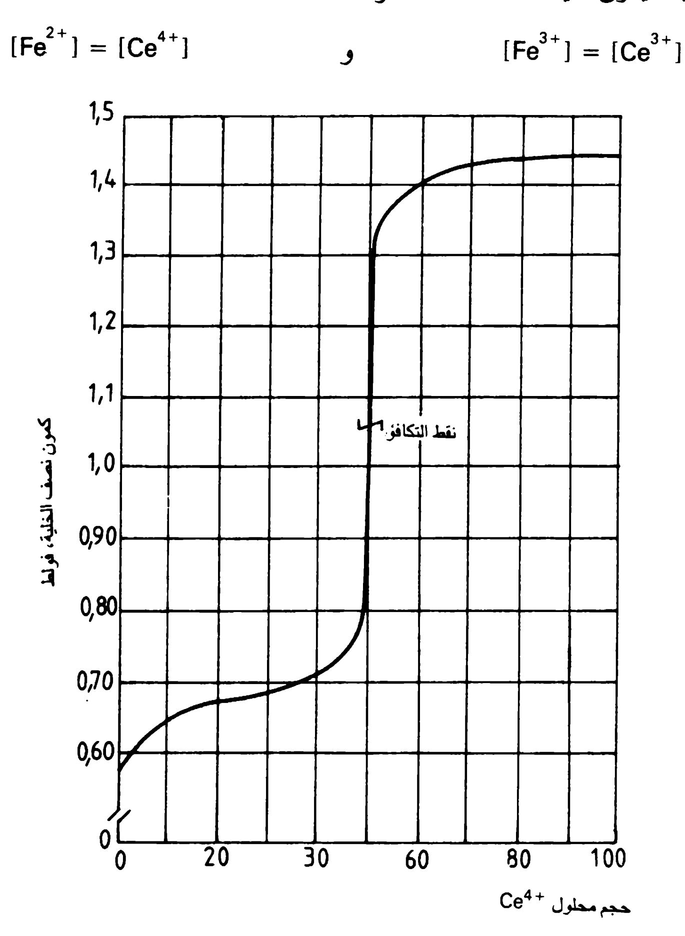
$$E = 0,68 + 0,059 \log \frac{0,1}{4,9} = 0,58 \text{ Volt}$$

ويمكن بالطبع حساب كمون نصف خلية السيريوم، ولكن يقف في وجه ذلك اننا لا نعرف بدقة تركيز الكمية الضئيلة جدا من Ce^{4+} المتوازنة مع الجملة. والأسهل حساب كمون نصف الخلية من الزوج Fe^{2+}/Fe^{3+} قبل نقطة التكافؤ، ومن الزوج Ce^{4+}/Ce^{3+} بعدها.

اذا تابعنا اضافة Ce^{4+} وحسبنا بالطريقة السابقة نحصل على الشكل (5 ـ 7). وسنشرح فقط كيف يحسب كمون نقطة التكافؤ. فعند هذه النقطة يكون قد أضيف إلى 5 ميلي مول من Fe^{2+}. وبما أن التفاعل يميل بشدة نحو اليمين (راجع الفقرة 4 ـ 15) فمن المفروض أن توجد في وعاء التفاعل عند نهايته 5 ميلي مول من Fe^{3+} و 5 ميلي مول من Ce^{3+}، وأن لا يبقى شيء من Fe^{2+} و Ce^{4+}. وبالطبع فانه تبقى كميات ضئيلة جدا من الايونات الأخيرة لتحقيق

التوازن بحيث يكون لدينا عند نقطة التكافؤ :

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ و $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$



شكل (5 ـ 7)

منحني معايرة 50 مل من $0,1\ M\ FeSO_4$ بواسطة محلول $0,1\ M\ Ce^{4+}$

واذا جمعنا كموني نصفي التفاعل عند نقطة التكافؤ ووضعنا Eg مكان E نحصل على :

$$2\,E_{eq} = 0,68 + 1,44 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$$

نلاحظ أن قيمة الكسر تساوي الواحد عند نقطة التكافؤ، مما يقود الى :

$$E_{eq} = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06\ V$$

وبمعنى آخر فان كمون نصف الخلية عند نقطة التكافؤ يساوي وسطي الكمونين المعياريين لنصفي الخلية.

أما بعد نقطة التكافؤ فيمكن حساب كمون نصف الخلية من معادلة نرنست للزوج Ce^{4+}/Ce^{3+}. فمثلا عند اضافة ضعف الكمية اللازمة من Ce^{4+} للتكافؤ تصبح قيمة E :

$$E = 1,44 + 0,059 \log \frac{5,0}{5,0} = 1,44 \text{ Volt}$$

وهكذا نستنتج أن الشكل العام لمنحني معايرة اكسدة ـ اختزال مماثل لمنحني pH في معايرات التعديل. وهذا الكلام صحيح مهما كان عدد الالكترونات المتبادلة بين المؤكسد والمختزل. وكما ذكر سابقا (4 ـ 15) فان ثابت توازن تفاعل الاكسدة ـ اختزال يحسب بالعلاقة :

$$\log K = \frac{n\,E^{o}_{Cell}}{0,059}$$

أهم المواد المؤكسدة

أ) فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ التي يختزل فيها المنغنيز الى Mn^{2+} في وسط حمضي قوي :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

والى MnO_2 في وسط حمضي ضعيف أو في وسط قلوي :

$$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$$
$$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$$

تعتبر هذه المادة من اكثر المواد المؤكسدة استعمالا في معايرات الاكسدة ـ اختزال لأن مشعرها ذاتي، ألا وهو لون ايون MnO_4^- البنفسجي المعروف. ويعيبها على أية حال أنه لا يمكن استعمالها (رغم امكان الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة) كمادة معيارية أولية لأن محاليلها المحضرة حديثا غير ثابتة، فهي تتفكك ببطء وفق التفاعل :

$$4\,MnO_4^- + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,MnO_2 + 4\,OH^- + 3\,O_2$$

ويساعد الضوء على حصول التفكك. ولهذا السبب يحضر محلول من هذا المادة ويغلى أو يترك لمدة اسبوع ثم يرشح ويقيَّس مقابل حمض الاوكزاليك $H_2C_2O_4.2\,H_2O$ أو أحد أملاحه. ويمكن أن يجري التعيير أيضا مقابل As_2O_3 أو ملح مور $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$.
تحفظ محاليل البرمنغنات المعيارية في الظلام وفي قوارير معتمة محكمة السد.

ب) اليود I_2 الذي يختزل الى ايون اليوديد :

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2\,I^-$$

تكمن فائدة جملة $I_2/2\,I^-$ في امكان استعمالها بالاتجاهين، أي لمعايرة المؤكسدات والمختزلات. فالمواد المختزلة تعاير باليود مباشرة، أما المواد المؤكسدة فانها تضاف الى زيادة من محلول KI فتتحرر كمية مكافئة من اليود تعاير بواسطة محلول الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$.

بما أن اليود ضعيف الانحلال في الماء وجيد الانحلال في محلول KI فانه يستخدم في المعايرات كايون معقد I_3^-. والمادة المختزلة التي ترافقه عادة في المعايرات اليودية هي ايون الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$:

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

تتميز المعايرات اليودية بشكليها (أي استعمال اليود كمؤكسد أو ايون اليوديد كمختزل) بالانتشار الواسع لان هنالك العديد من المواد التي يمكن تعيينها بهذه الطريقة، بالاضافة الى امكانية تحديد نقطة النهاية بدقة بمساعدة محلول النشاء الذي يتلون بلون أزرق شديد بوجود آثار ضئيلة من اليود. تُعيَّر محاليل اليود بواسطة As_2O_3.

جـ) المؤكسدات الاخرى : أهمها $K_2Cr_2O_7$ ، $Ce(SO_4)_2$ ، $KBrO_3$ ، وأنصاف تفاعلاتها كما يلي :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$
$$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$$
$$2\,BrO_3^- + 12\,H^+ + 12e^- \longrightarrow 2\,Br^- + 6\,H_2O$$

في كثير من معايرات الاكسدة والاختزال لا يمكن كشف نقطة النهاية بدقة لأن اللون الذي يظهر أو يختفي عند حصول التكافؤ لا يكون شديدا أو واضحا بما فيه الكفاية. ولا يحصل هذا الامر في حالة المعايرة بفوق المنغنات أو في المعايرات اليودية، ولكنه يحصل في المعايرة بالمواد الثلاث السابقة. ففي حالة $Cr_2O_7^{2-}$ مثلا وجد أن لون هذه المادة ليس شديدا بصورة كافية للحكم بدقة بالوصول الى نقطة التكافؤ. وفي هذه الأحوال تستعمل مشعرات ملونة خاصة. ففي المعايرات بايون السيريوم Ce^{4+} مثلا يستعمل مشعر معقد الحديد II مع مركب 1 — 10 Phenanthrolime الذي يتميز بلون أزرق باهت في حالته المؤكسَدة وبلون أحمر في حالته المختزَلة. تضاف عدة قطرات من هذا المشعر الى المادة المختزِلة التي تعاير بايون السيريوم، فيتلون المحلول بلون أحمر، ويضاف ايون السيريوم من السحاحة الى أن يتحول هذا اللون الى الأزرق الباهت.

وكما سنرى في فقرة مقبلة يمكن استعمال الوسائل الفيزيائية أيضا لكشف نقطة التكافؤ، سواء كان تغير اللون واضحا عند نقطة التكافؤ أم لا.

تمرين (5 ـ 10) : لدينا 24,0 مل من محلول $0,1\ M\ AgNO_3$. تُرسَّب الفضة من هذا المحلول بصورة كاملة على شكل Ag_3AsO_4. يعزل الراسب بعد ذلك ثم يحل بحمض قوي وتعاير الارسينات بالطريقة اليودية، أي تضاف زيادة من محلول KI الى الراسب فيتحرر يود نعايره بمحلول ثيوكبريتات. وقد احتاجت هذه المعايرة 20 مل من محلول $Na_2S_2O_3$. ما هي مولية محلول الثيوكبريتات المستعمل ؟

الحل : ان 24,0 مل $0,1\ M\ AgNO_3$ تحوي $24 \times 0,1 = 2,4$ ميلي مول من Ag^+. بما أن مولا من Ag_3AsO_4 يحوي ثلاثة مولات فضة لذلك فكمية الراسب تساوي 0,8 ميلي مول من Ag_3AsO_4. بما أن AsO_4^{3-} تُختزل الى AsO_3^{3-} في مثل هذه المعايرات :

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow AsO_3^{3-} + H_2O$$

فإن محلول الزرنيخات AsO_4^{3-} يحوي 1,6 ميلي مكافىء غرامي من هذا الايون المؤكسد. وعندما يعالج هذا المحلول بزيادة من KI يتحرر 1,6 ميلي مكافىء غرامي من اليود. وعلى هذا الأساس يحوي 20 مل من محلول ثيو كبرتيات 1,6 ميلي مكافىء غرامي من المادة المختزِلة : $20 \times N_2 = 1,6$ وبالتالي $N_2 = 0,08$

أي أن نظامية محلول الثيوكبريتات تساوي 0,08. وبما أن مولية هذا المادة تساوي نظاميتها لذلك فان تركيز محلول الثيوكبريتات المستعمل هو $0,08\ M$.

تمرين (5 ـ 11) : ما هي النسبة المئوية لـ Fe_2O_3 في فلز حديدي اذا حلت عينة منه وزنها 1,000 غ ثم حول الحديد الموجود فيها الى Fe^{2+} ولزم لمعايرته 32,56 مل من محلول $0,02\ M\ Cr_2O_7^{2-}$ في وسط حمضي ؟

الحل:بما أن $Cr_2O_7^{2-}$ تُختزل الى $2\ Cr^{3+}$ في هذه المعايرة فان عدد الميلي مكافئات الغرامية في ثنائي الكرومات المستعملة في المعايرة هو $32,56 \times 0,02 \times 6 = 3,9$ الذي هو ذاته عدد الميلي مكافئات الغرامية من Fe^{2+}.

بما أن Fe^{2+} تتأكسد الى Fe^{3+} في هذه المعايرة لذلك فان عدد ميلي مولات الحديد هو أيضا 3,9.

فوزن الحديد في العينة هو $\frac{55,85 \times 3,9}{1000} = 0,218$ غ.

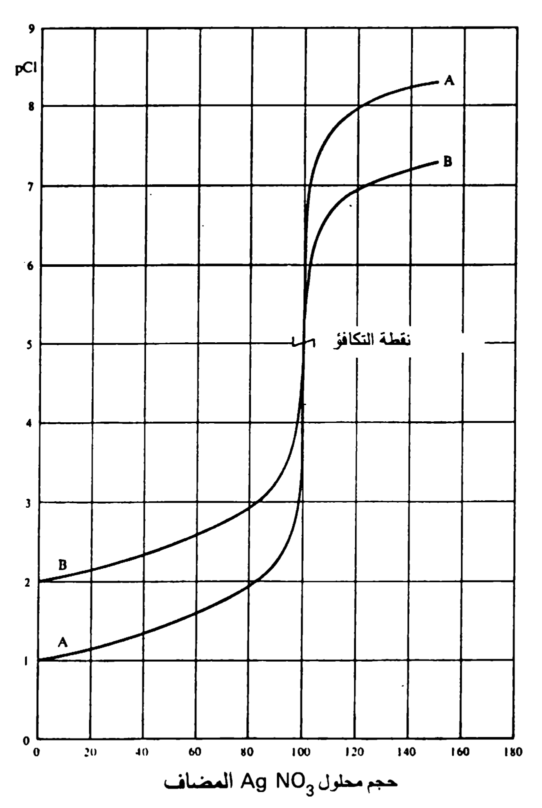
بما أن كل Fe_2O_3 تحوي $2\ Fe$ فإن النسبة المئوية للأوكسيد في العينة هي :

$$\frac{100 \times 159,7 \times 0,218}{2 \times 55,85} = \%\ 31,2$$

18.5 ـ معايرات الترسيب Precipitation titrations

رغم أن هنالك العديد من تفاعلات الترسيب في الكيمياء الا أن قليلا منها فقط يمكن استثماره في المعايرة الحجمية لأن متطلبات المعايرة الحجمية الناجحة قد لا تتوافر في أغلبها. فعملية الترسب قد تكون بطيئة، وقد يميل الراسب لامتزاز بعض الايونات من المحلول ومن ضمنها الايونات المراد ترسيبها والتي لم تترسب بعد. كذلك فان المشعر قد يُميز على سطح الراسب. كما أن كشف نقطة التكافؤ قد يعيقه لون الراسب اذا كان ملونا، أو حليبيتُه اذا كان ابيض اللون. ورغم ذلك فان هذه الطريقة من المعايرة تلاقي بعض النجاح في تعيين الايونات الهاليدية بترسيبها بواسطة $AgNO_3$، وفي تعيين ايون الكبريتات بترسيبه على شكل $BaSO_4$.

ففي تعيين Cl^- مثلا بواسطة Ag^+ يشبه منحني المعايرة منحنيات معايرات التعديل حيث يحل pCl محل pH. ويمكن أن نبين بالحساب أن لمنحني المعايرة الشكل (5 ـ 8).



شكل (5 ـ 8)

المنحنيان النظريان لمعايرة ترسيب بواسطة $0,1\ M\ AgNO_3$:

A : الحجم المعاير 100 مل من محلول 0,1 M NaCl

B : الحجم المعاير 100 مل من محلول 0,01 M NaCl

وقد وجد أنه كلما كان K_{SP} للراسب أصغر كلما كانت القفزة في pCl أكبر. ويفيد مثل هذا المنحني، كما ذكر سابقا، في تعيين نقطة التكافؤ بطرق فيزيائية عندما لا توجد طريقة لونية مناسبة بواسطة المشعرات.

وهناك ثلاث طرق لونية لكشف نقطة التكافؤ في معايرة ايون الكلوريد بواسطة ايون Ag^{+} :

أ) **طريقة مور** : حيث يضاف قليل من ايون الكرومات CrO_3^{2-} الى المحلول المعايَر في وسط معتدل أو ضعيف الحموضة. فعند نهاية ترسب AgCl تبدأ الفضة بترسيب Ag_2CrO_4 ذات اللون الأحمر الآجري.

ب) **طريقة فولارد** : تضاف في هذه الحالة زيادة من ايونات الفضة الى المحلول الحاوي لايونات الهاليد، ثم تعاير هذه الزيادة بواسطة SCN^- حيث يتكون راسب ابيض من AgSCN :

$$Ag^{+} + SCN^{-} \longrightarrow AgSCN$$

وتعرف نقطة تكافؤ هذه المعايرة بواسطة ايون Fe^{3+} الذي يكون معقدًا لونه كالدم مع SCN^{-} كما هو معروف من تجارب التحليل الكيفي.

جـ) **طريقة فاجان** : تقوم هذه الطريقة على استعمال مشعرات الامتزاز absorption indications وهي عبارة عن مواد عضوية مثل الفلوريسين (Fluorecein) تعطي للراسب عندما يمتزها على سطحه لونا معينا. ولا يحصل ذلك الا عند أو قرب نقطة التكافؤ. ففي معايرة ايون الكلوريد بايون الفضة يتلون المحلول باللون الأصفر المخضر ولكن عند نقطة التكافؤ يمتزّ، المشعر على سطح الراسب مضفيًا عليه لونا أحمر ورديا. ولا تتمتع هذه المعايرة بدرجة عالية من الدقة كما هو الأمر في الأنواع الأخرى من المعايرات الحجمية.

19.5 ـ معايرات التعقيد Complex Ometric Titrations

تستند هذه المعايرات على تكون معقد منحل بالماء عند اضافة المعايِر الى المادة المعايَرة. وفي الواقع فان كثيرا من التفاعلات تقود الى تشكل معقد ولكن عددًا محدودًا منها فقط يمكن أن يستخدم كأساس لمعايرة حجمية. أولى تطبيقات هذا النوع من المعايرات الحجمية معايرة ايون السيانيد CN^{-} بايونات الفضة :

$$2\,CN^{-} + Ag^{+} \rightleftharpoons Ag(CN)_2^{-}$$

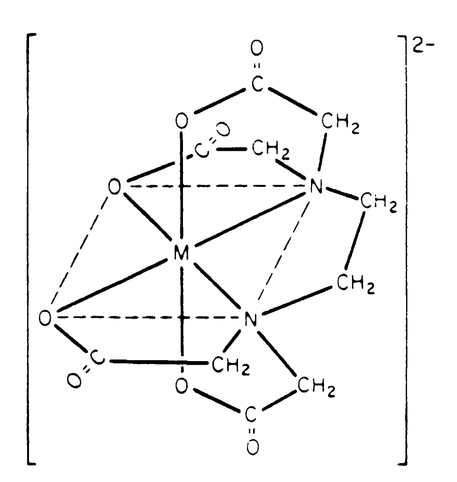
وهي طريقة وضعها العالم الالماني ليبيج Liebig عام 1851. وتعرف نقطة التكافؤ للتفاعل السابق من ظهور عكر في المحلول نتيجة تكون راسب من $Ag[Ag(CN)_2]$:

$$Ag(CN)_2^{-} + Ag^{+} \longrightarrow Ag[Ag(CN)_2]$$

وعلى أية حال، ما كانت **طريقة التعقيد** في المعايرة لتشق طريقها وتدخل مجال الاستخدام الواسع والمفيد، لولا ما اكتشفه العالم G. Schwarzenbach بعد الحرب العالمية الثانية بقليل، حول مركب عضوي قادر على تشكيل نوع خاص من المعقدات. هذا المركب هو **إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الاستيك، أو ما يسمى اختصارا EDTA** :

$$\begin{matrix} HOOC\,CH_2 \\ HOOC\,CH_2 \end{matrix} > N - CH_2 - CH_2 - N < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2\,COOH \end{matrix}$$

وهو مركب قادر على تكوين نوع خاص من المعقدات يدعى **بالمركبات المخلبية Chelates** وتنتج هذه المركبات بتعقيد ايون معدني بواسطة عامل مخلبي Chelating agent مثل الـ EDTA. فالمركب المُعقِّد مثل NH_3 و H_2O و CN^- وغيرها يقدم عادة زوجًا الكترونيًا واحدا لأحد أفلاك Orbitals الأيون المعدني الفارغة. أما العامل المخلبي فيقدم اكثر من زوج الكتروني. فمركب EDTA يقدم ستة أزواج الكترونية لكل ايون معدني يرتبط معه. وتحيط الذرات المقدِّمة لهذه الأزواج بايون الكالسيوم بحيث تبدو وكأن جزيء EDTA ينشب مخالبه في هذا الايون رابطا اياه بستة مخالب :



معقد الكالسيوم مع EDTA

ان مركب EDTA عبارة عن حمض ضعيف رباعي الوظيفة يمكن أن يفقد بروتونين بسهولة بالمقارنة مع البروتونين الأخيرين. وهذا الحمض محدود الانحلال في الماء، أما ملحه الرباعي Na_4Y (ترمز Y^{4-} الى الايون الرباعي للحمض السابق) فهو شديد التحلل في الماء. ولذلك فان المستعمل عادة في عملية التعقيد هو الملح الثنائي أي Na_2H_2Y الذي يمكن الحصول عليه بدرجة عالية من النقاوة.

يشكل الايون السالب Y^{4-} معقدات ثابتة مع اغلب الايونات المعدنية الثنائية والثلاثية والرباعية. وفي جميع الأحوال، تقريبا، يكون الارتباط بنسبة ايون EDTA الى ايون معدني :

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+$$
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^+$$
$$M^{4+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2H^+$$

وقد وجد أن ثبات هذه المعقدات يتأثر الى مدى كبير بحموضة المحلول. فمعقدات الايونات المعدنية الثنائية ثابتة جدا في وسط قاعدي ضعيف أو حمضي ضعيف، لكنَّ حموضة الوسط يجب أن تزداد بازدياد شحنة الايون المعدني.

وثمة تطبيقات عديدة جدا للمعايرات الحجمية التعقيدية باستعمال EDTA. وعمليا يمكن معايرة كل الايونات المعدنية، عدا الأحادية، بواسطة EDTA. وتتم هذه المعايرة إما مباشرة أو بطريقة راجعة back titration بالنسبة للأيونات المعدنية التي تشكل معقدات شديدة الثبات مع EDTA. ففي المعايرة الراجعة تضاف كمية زائدة من EDTA ثم تعاير الزيادة بواسطة محلول معياري من أيون المغنزيوم.

وأهم تطبيقات EDTA هي في قياس عسر الماء water hardness، وهو ما سنراه عمليا في التجربة الأخيرة من التجارب الموجودة في نهاية هذا الفصل.

وهناك عدة مشعرات لكشف نقطة التكافؤ في معايرات EDTA ، ولكن اكثرها استعمالا مركب عضوي يدعى **اريوكروم بلاك تي Eriochrome Black T**. وهو عبارة عن مادة حمراء ارجوانية اللون يتميز معقدها مع المغنيزيوم بلون أحمر ارجواني، وتكون بلون أزرق سماوي عندما لا ترتبط بايون معدني.

20.5 ـ الطرق الفيزيائية في كشف نقطة التكافؤ

لقد اعتُمد في كل المعايرات الحجمية السابقة على اختفاء لون أو ظهوره أو تغيره في كشف نقطة التكافؤ. ولكن الذي يحصل أحيانا أنه اما ان لا يوجد مشعر مناسب لكشف نقطة التكافؤ، أو أن لا يكون تغير اللون حادا بما يكفي عند تلك النقطة. وفي أحيان أخرى يحوي المحلول دقائق غروية ملونة، أو قد يوجد في الجملة راسب ملون بحيث يستحيل تعيين نقطة التكافؤ بدقة. ولذا فان ثمة طرقًا فيزيائية لكشف نقطة التكافؤ يمكن استعمالها في الأحوال السابقة، أو لانها تؤدي الى تحديد أدق لنقطة التكافؤ. وبالاضافة الى ذلك فان استعمال الاجهزة في تحديد نقطة التكافؤ يمهد الطريق نحو تطوير طرق آلية لاجراء التحاليل الروتينية هدفها الاقتصاد في الوقت والجهد. وسنستعرض فيما يلي وباختصار أهم هذه الطرق :

أ ـ مقياس pH

تسعتمل هذه الطريقة بالطبع في معايرات التعديل. فعندما تحدد نظريا قيمة pH لنقطة تكافؤ تفاعل تعديل معين، يمكن اضافة المحلول المعاير من السحاحة ومتابعة تغير pH

المحلول بواسطة مقياس PH والتوقف عن اضافة المحلول عند الوصول إلى تلك النقطة. وتستخدم هذه الطريقة عندما تكون قفزة PH بالقرب من نقطة التكافؤ عريضة وحادة بحيث لا يؤدي فرق بسيط بين PH النظرية وPH الفعلية إلى أي خطأ يذكر. وينشأ هذا الفرق لان PH الفعلية الخاصة بتفاعل معين ليست تابعة فقد للمواد المتفاعلة بل تتبع حجم المزيج ودرجة الحرارة والقوة الايونية للمحلول. وكمثال، يمكن القول هنا أن تحديد نقطة التكافؤ باستعمال مقياس PH في تعديل حمض الفوسفور (V) يعطي نتائج أكثر دقة بالمقارنة مع استعمال المشعرات.

ب ـ الطريقة السبكتروفوتومترية Spectrophotometric في تعيين نقطة التكافؤ

لتفترض أن تفاعل المعايرة هو التالي :

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

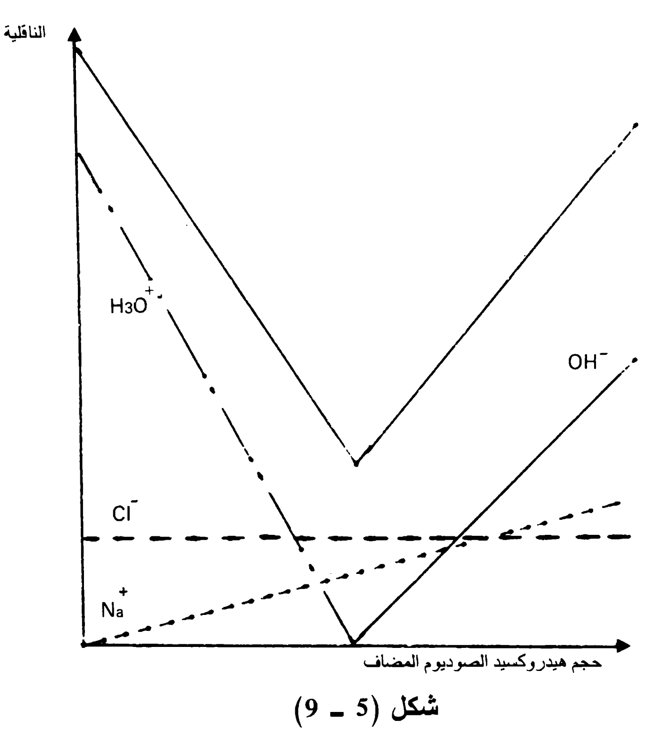
اذا كانت احدى المواد المتفاعلة أو الناتجة ملونة فيمكن اجراء المعايرة بالاستعانة بجهاز مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer حيث تقاس امتصاصية المحلول. فاذا كان AB ملونا وكان A و B عديمي اللون تزداد امتصاصية المحلول كتابع لحجم المحلول المضاف من السحاحة، إلى أن تصل قيمة عظمى ثم تتناقص بسبب التمديد. وهكذا يمكن تحديد نقطة التكافؤ من منحني الامتصاصية. وقد أمكن بهذه الطريقة تحديد كميات من Ni و Cu من مرتبة الميليغرامات وبخطأ نسبي لا يتجاوز 0,1 % عن طريق تعقيد هذه المعادن بواسطة EDTA والحصول على معقدات مخلبية شديدة الامتصاص للضوء.

ج ـ طريقة قياس الناقلية Conductometric في تحديد نقطة التكافؤ

تقاس في هذه الطريقة الناقلية الكهربائية للعينة بعد اضافات متتالية من الكاشف Reagent الموجود في السحاحة. وتحدد نقطة التكافؤ برسم هذه الناقلية كتابع لحجم المحلول المضاف. تأخذ منحنيات المعايرة الناتجة أشكالا مختلفة حسب جملة المعايرة، لكنها تتميز بصورة عامة بأجزاء من خطوط مستقيمة ذات ميل مختلف على طرفي نقطة التكافؤ، وأفضل مثال على هذه الطريقة معايرة حمض قوي بقاعدة قوية مثل معايرة H Cl بواسطة Na OH :

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

فأثناء التعديل تستبدل ايونات الهيدرونيوم بعدد مماثل من أيونات الصوديوم الاقل ناقلية كهربائية. وعند نقطة التكافؤ يصبح تركيز ايونات الهيدرونيوم والهيدروكسيد أصغر ما يمكن وتصبح ناقلية المحلول، بالتالي، أصغرية (الشكل 5 ـ 9). تعطي هذه الطريقة نتائج جيدة في حالة معايرة حموض أو قواعد ضعيفة وكذلك في حالة كون المحلول المعايَر شديد التمديد.



شكل (5 ـ 9)

تغير الناقلية خلال معايرة H Cl بواسطة Na OH

د ـ طريقة القياسات الكمونية Potentiometric في تحديد نقطة التكافؤ

يتحدد كمون المسرى، كما تبين بوضوح عند دراسة الخلايا الغلفانية في الفصل السابق، بتركيز الأيون أو الأيونات التي هو بتماس معها. وفي الواقع فان الكمون والتركيز يرتبطان مع بعضهما بعلاقة نرنست (راجع الفقرة 4 ـ 14). لنفترض مثلا أن لدينا مسرى من المعدن M بتماس مع ايوناته. فالكمون الملاحظ للجملة E_{obes} هو كمون هذا المسرى الدليل E_{ind} مقاسا بالمقارنة مع مسرى مرجع E_{ref} (كمربط الكالوميل مثلا) :

$$E_{obes} = E_{ref} = E_{ind} \qquad (1)$$

لكن كمون المسرى الدليل يترابط وفق معادلة نرنست بتركيز أيون معين M^{n+} (أو أكثر حسب نصف التفاعل الجاري على المسرى) في تماس معه :

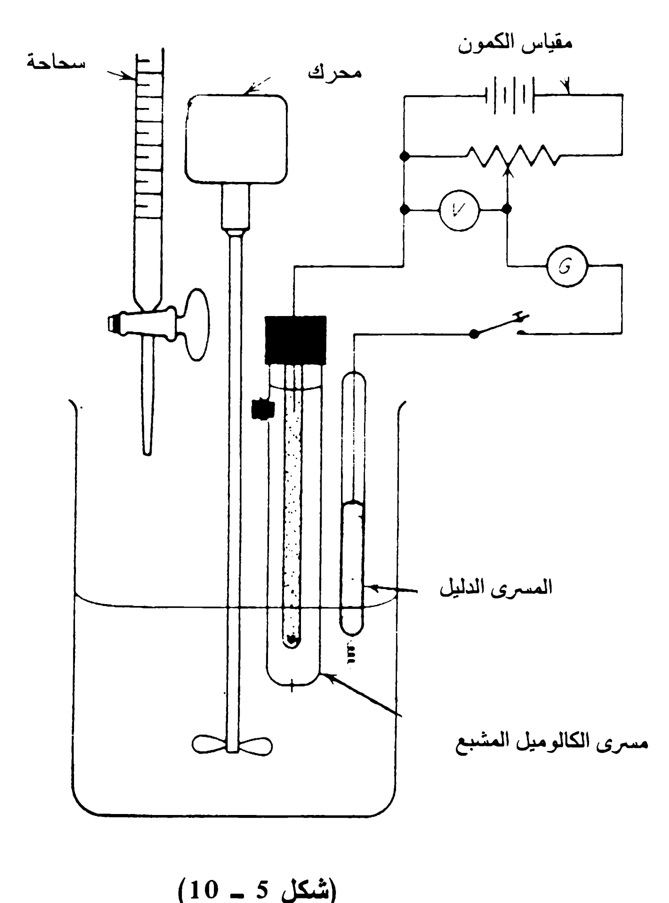
$$E_{ind} = K + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \qquad (2)$$

حيث K الكمون المعياري لنصف التفاعل، أي أنه قيمة ثابتة.

بضم المعادلة (1) الى المعادلة (2) نحصل على :

$$pM = -\log [M^{n+}] = \frac{E_{obes} - K'}{0,059/n}$$

حيث K′ ثابت جديد. نستنتج من ذلك ان pM (pH في معايرات التعديل، pCl في معايرات ترسيب الكلوريد بايون الفضة،...) يتناسب مع كمون الخلية الملاحظ. فمن قياسات الكمون يمكن تعيين شكل منحني المعايرة، إما بقياس الكمون بعد كل اضافة من السحاحة، أو آليًا. ومن منحني المعايرة يمكن تحديد نقطة التكافؤ. ويبين الشكل (5 ـ 10) الجهاز المستعمل في المعايرات الكمونية.



(شكل 5 ـ 10)

جهاز المعايرات الكمونية

لقد طبقت طريقة تعيين نقطة التكافؤ كمونيا على جميع أنواع المعايرات الحجمية (سواء كان المحلول صافيا أو معتما، ملونا أو غير ملون، ممددا أو مركزا، ضعيف التأين أو قويه) واعطت نتائج أكثر دقة من طرق المشعرات اللونية. وبالمقابل فان طرق المعايرة الحجمية العادية أبسط وأسهل اجراء ولا تحتاج أية أجهزة خاصة.

21.5 ـ مكانة طرق المعايرات الحجمية في الكيمياء التحليلية :

بالمقارنة مع طرق التحليل الوزني تتمتع طرق التحليل الحجمي بميزات عديدة تجعلها الوسيلة المفضلة في أي تحليل كمي عادي يكون الخطأ النسبي فيه من سوية 0,1 % :

أ) فهذه الطرق تتميز بالبساطة وسهولة الاجراء وسرعة العمل. اذ لا يوجد هنا عزل ولا تجفيف ولا وزن... وبالطبع كلما قلَّت الخطوات في عملية ما ضعفت امكانية ارتكاب الاخطاء العرضية.

ب) في كثير من الأحيان تكون طرق التحليل الوزني عرضة للتداخلات من مواد مُلوِّثة موجودة في العينة. فالسيليكات تسبب خطأ في التعيين الوزني للكالسيوم على شكل CaC_2O_4، بينما لا تتدخل بتاتا عندما يعاير $CaC_2\ CO_4$ بواسطة فوق المنغنات.

ج ـ باستعمال محاليل معيارية ذات تراكيز مختلفة يمكن القيام بتحليل عينات ذات حجوم وكميات متباينة. فاذا كانت كمية العينة المفحوصة صغيرة يمكن استعمال محلول معياري ممدد، والعكس. وقد وجد عمليا أنه يمكن معايرة عينات يصل فيها تركيز المادة المعايَرة حتى 0,001M، بدقة جيدة. وكذلك الأمر اذا كان حجم العينة صغيرا. مثال ذلك أن عينة تحوي 6 ميليغرام من Na Cl تتطلب حوالي 10 مل من $0,01M\ Ag\ NO_3$ في معايرة ترسيبية وبخطأ لا يتجاوز 1 % . ولا يمكن بتاتا تحقيق مثل هذه الدقة بالتحليل الوزني لأن وزن الراسب كله في هذه الحال لا يتعدى 15 ميليغرام.

لكن التحليل الوزني هو الطريقة الأدق قليلا من المعايرة الحجمية اذا كانت الكميات المحللة من رتبة متوسطة، بشرط ألا يكون الزمن عاملا مهما بالنسبة لمن تهمه نتيجة التحليل أو بالنسبة لمن يقوم بالتحليل.

أما بالمقارنة مع طرق التحليل الآلية فتتميز طريقة التحليل الحجمي (والوزني أيضا) بعدم الحاجة إلى أجهزة معقدة قد تكون غالية الثمن، كما قد تحتاج صيانة مستمرة لضمان حسن الاداء. **والواقع أنه يفضل أن ينظر إلى طرق التحليل الآلي كطرق متممة لطرق التحليل الحجمي وليس كمنافس بديل لها.** فحيث تتعثر طرق المعايرة باستعمال المشعرات يلجأ المرء إلى الطرق الآلية الفيزيائية لكشف نقطة التكافؤ كما سبق شرحه في الفقرة السابقة. وحيث توجد طريقة تحليل آلية بسيطة تسمح باجراء عشرات التحاليل يوميا دون أية صعوبات يُلجأ إلى تلك الطريقة الآلية. وأفضل مثال على ذلك مقياس pH الذي يعين حموضة التحاليل بنجاعة وفاعلية ودقة جيدة في مجال يتراوح بين pH = 2 وpH = 10. وكذلك مقياس الطيف الضوئي الذي يعين تراكيز المواد بسرعة ودقة كبيرتين اعتمادا على امتصاصها للضوء. وأخيرا فان ثمة تحاليل معقدة لا تجدي معها سوى طرق التحليل الآلية الحديثة. كما أن ثمة تحاليل أخرى لا تدخل أصلا في نطاق المعايرات الحجمية مثل تحليل مزيج غازي ناتج عن احدى عمليات تقطير النفط مثلا، أو تحليل مستخلص نباتي معين.

أسئلة ومسائـــــل

5 ـ 1 لدينا محلول مائي يحوي الايونات التالية : $Ba^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Hg_2^{2+}$

أ ـ ماذا يترسب عند اضافة $H\,Cl$ ممدد إلى جزء من المحلول ؟

ب ـ ماذا يترسب عند اضافة محلول $H_2\,SO_4$ إلى جزء آخر منه ؟

ج ـ ماذا يترسب عند اضافة محلول $Na\,OH$ مركز إلى جزء ثالث ؟

د ـ استنتج من الخطوات الثلاث السابقة خطة لفصل هذه الأيونات دون الاعتماد على المخطط الكلاسيكي في التحليل الكيفي ؟

5 ـ 2 رتب الأكاسيد التالية وفق ازدياد صفتها الحضمية : Cr_2O_3, CrO_3, CrO.

5 ـ 3 علل امكانية ترسيب $Fe\,(OH)_3$ فيه و سط حمضي تبلغ قيمة pH فيه 3. افترض أن تركيز أيون الحديد(III)في المحلول 0,1M وأن K_{SP} لهيدروكسيد الحديد يساوي : $1{،}5 \times 10^{-36}$.

5 ـ 4 كيف تميز باستعمال كاشف واحد فقط :

أ ـ محلول Al^{3+} عن محلول Zn^{2+}

ب ـ KCl البلوري عن Ag Cl البلوري

ج ـ محلول $Na_2\,SO_4$ عن محلول $Na_2\,SO_3$

د ـ محلول $NH4^+$ عن محلول Na^+

ه ـ محلول Pb^{2+} عن محلول Ba^{2+}

و ـ محلول Hg^{2+} عن محلول Hg_2^{2+}

ز ـ محلول Na Cl عن محلول Na I

ن ـ محلول CrO_4^{2-} عن محلول $Cr_2\,O_7^{2-}$

ي ـ $Na_2\,CO_3$ الصلب عن $Ca\,CO_3$ الصلب.

5 ـ 5 لدينا أربع قوارير تحوي كل منها مادة صلبة بلورية مسحوقة هي أما Na Cl أو AgCl أو $Ba\,SO_4$ أو $Ba\,CO_3$

اقترح طريقة لتمييز محتوى كل قارورة.

5 ـ 6 يحوي مزيج Na Cl و K Cl فقط. اخذت عينة منه وزنها 1،2328 غ وعولجت بحمض الكبريت (VI) المركز ثم سخنت حتى الجفاف. وقد وجد أن وزن المادة الباقية ($Na_2\,SO_4$ و $K_2\,SO_4$) بعد هذه المعالجة هو 1،4631 غ. احسب التركيب المئوي الوزني للمزيج الأصلي.

5 ـ 7 تحوي عينة $Ag\ Cl$ و $Ag\ I$ فقط وتزن 1،5000 غ. اختزلت هذه العينة كميًا بحيث تحولت إلى فضة معدنية فقط، بلغ وزنها 0،8500 غ. ما هو وزن كل من مكونات العينة ؟

5 ـ 8 لدينا أشابة من الرصاص والفضة فقط. حُلَّ 0،400 غ من هذه الأشابة في حمض HNO_3 ثم أضيف إلى المحلول الناتج $H\ Cl$ فنتج راسب وزنه 0،346 غ. وعند معالجة هذا الراسب بالماء الساخن تقلص وزن هذا الراسب إلى 0،287 غ. احسب نسبة الفضة المئوية في الأشابة وكذلك وزن $Pb\ Cl_2$ الذي لم يترسب في العملية الأولى.

5 ـ 9 تحوي عينة صلبة $(NH_4)_2\ SO_4$. حل 1،82 غ من هذه العينة في قاعدة قوية وجرى امتصاص كل NH_3 المنطلق بالتسخين في 50 مل من 0,0804 N HCl. وقد احتاجت معايرة HCl الزائد عن تعديل NH_3 ,9,48 مل من NaOH الذي تركيزه 0,106 N. ما هي النسبة المئوية للنيتروجين N في العينة المفحوصة ؟

5 ـ 10 أضيف زيادة من KI إلى 25،0 مل من 0,123 N $K_2\ Gr_2\ O_7$، فتحررت كمية من اليود احتاجت 41،4 مل من محلول ثيوكبريتات لمعايرتها. اكتب معادلتي التفاعل ثم احسب نظامية محلول الثيوكبريتات المستعمل.

5 ـ 11 يعاير محلول من $Ba\ (OH)_2$ بواسطة فثالات البوتاسيوم الحامضية $KHC_8\ H_4\ O_4$. وقد لزم لتعديل 44،1 مل من المحلول القاعدي تعديلا تاما 0،271 غ من الفثالات. احسب نظامية المحلول القاعدي.

5 ـ 12 احسب pH نقطة التكافؤ في معايرة 25،0 مل من 0.10 M HCl بواسطة 25،0 مل من 0,10 M NH_3. ما هو المشعر المناسب لهذه المعايرة ؟

5 ـ 13 لتعيين النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم في الحجر الكلسي أخذت منه عينة وزنها 0,1602 غ وعولجت بواسطة HCl، ثم رسب الكالسيوم في المحلول على شكل أوكزالات الكالسيوم $Ca\ C_2\ O_4$. بعد غسل الراسب حل في حمض الكبريت (VI) الممدد فوجد أنه يلزم لمعايرة حمض الأوكزاليك المتحرر 20،75 مل من $K\ MnO_4$ الذي تركيزه 0,12 N. احسب النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم في الحجر الكلسي. اكتب المعادلات الأيونية للتفاعلات الحاصلة.

5 ـ 14 تزن قطعة من اللحم 2،00 غ. عولجت هذه العينة بواسطة $H_2\ SO_4$ المركز وبوجود وسيط راسب بحيث يتحول النيتروجين الموجود فيها إلى مركب نشادري يحوي NH_4^+. يعالج المحلول الناتج بهيدروكسيد الصوديوم فيتحرر NH_3 الذي يقطر ثم يُمتص بواسطة 50 مل من 0,67N $H_2\ SO_4$ وقد وجد أنه يلزم لمعايرة الحمض الزائد 30،1 مل من 0,652N Na OH. كم هي نسبة النيتروجين المئوية في العينة ؟

5 ـ 15 لتعيين نسبة Na_2CO_3 في الصودا التجارية أخذت عينة من هذه المادة وزنها 0،2648 غ فوجد أنه يلزم لتعديلها تعديلا تاما 24،45 مل من 0,197N H Cl. ما هي النسبة المئوية لكربونات الصوديوم النقية في العينة ؟

5 ـ 16 كم ميليليتر من محلول $0,20\ N\ AgNO_3$ يلزم لترسيب ايونات Cl^- و Br^- من محلول يحوي 0،20 غ من KCl و0،20 غ من K Br ؟

5 ـ 17 لدى إضافة $BaCl_2$ إلى 50 مل من محلول H_2SO_4 نتج راسب وزنه 0،300 غ احسب التركيز النظامي لمحلول الحمض.

5 ـ 18 وجد أنه لتعديل 50،0 مل من محلول حمض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ تعديلا تاما يلزم 21،16 مل من محلول K OH تركيزه 0,22N، في حين أنه لمعايرة 20،0 مل من ذات المحلول في وسط حمضي يلزم 19،67 مل من محلول $KMnO_4$ مجهول التركيز. اكتب معادلتي التفاعلين الحاصلين بالشكل الأيوني ثم احسب مولية محلول فوق المنغنات المستعمل.

5 ـ 19 لتعيين نسبة الكروم في الفولاذ أخذت منه عينة وزنها 1،010 غ وعولجت حتى تم تحويل الكروم إلى ثنائي الكرومات ثم أضيف إلى المحلول الناتج 50 مل من محلول ملح مور تركيزه 0,03N. وقد لزم لمعايرة أيونات Fe^{2+} الزائدة عن التفاعل 5،5 مل من محلول $KMnO_4$ تركيزه 0,031N وذلك في وسط حمضي. احسب نسبة الكروم المئوية في الفولاذ ؟

5 ـ 20 لتعيين عسر ماء بئر لزم 52 مل من محلول 0,01M EDTA لمعايرة 100 مل من ماء البئر. احسب عسر الماء معبرا عنه بأجزاء $CaCO_3$ بالمليون، أي بوحدات PPm ؟

5 ـ 21 لزم لمعايرة 50 مل من محلول كبريتات النحاس 28،6 مل من محلول EDTA تركيزه 0,1M. كم غرامًا من Cu^{2+} يوجد في نصف ليتر من المحلول المعاير ؟

5 ـ 22 لتعيين نسبة الكبريت في الفولاذ أخذت منه عينة وزنها 4 غ وحول الكبريت الذي تحويه إلى H_2S لزم لمعايرته 1،6 مل من محلول اليود 0,052 N. احسب النسبة المئوية الوزنية للكبريت في الفولاذ علما أن اليود و H_2S يتفاعلان في عملية المعايرة وفقا للمعادلة :

$$H_2S + I_2 \rightleftharpoons S + 2HI$$

القسم العملي

يتضمن هذا القسم بعض تعليمات السلامة وقواعد العمل في مختبر الكيمياء ثم عشر تجارب كيميائية تتسم ببساطة الاجراء وبإمكانية توافر المواد والأجهزة الضرورية لها في المختبر.

سلامة الطالب في مختبر الكيمياء

لا يخلو العمل المخبري من بعض الأخطار، ومع ذلك يمكن تفادي وقوع الحوادث والأضرار باتباعك الارشادات التالية :

1 ـ ارتد في أثناء العمل المخبري رداء أبيض، ومن المفضل أن تستخدم نظارات لوقاية عينيك.

2 ـ لا تُجرِ أي تجربة يطلب منك اجراؤها إلا بعد استئذان الأستاذ المشرف على الجلسة.

3 ـ كن حذرا ولا تقرب وجهك من الوعاء حيث يجري التفاعل خصوصا إذا كان هنالك سائل يغلي، أو مادة كيماوية شديدة التفاعل.

4 ـ لا تتذوق أي مادة فبعض هذه المواد شديدة السمية.

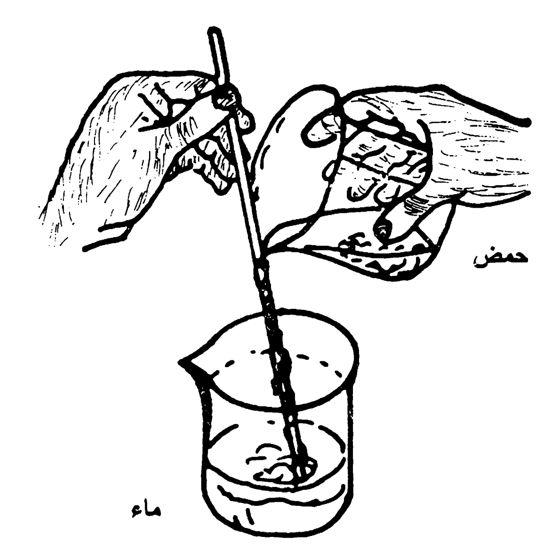
5 ـ كن حذرا عند استرواح المواد الكيماوية، ولا تستنشق بصورة عامة أي أبخرة كيماوية، واذا اضطررت إلى القيام بأي تفاعل ناشر للأبخرة والغازات ـ وعلى الخصوص السام منها كالأبخرة النارنجية ـ فأجر ذلك في الواجهة الزجاجية المعدة لذلك (خزانة الأبخرة).

6 ـ عندما تقطع قضبان الزجاج، أو تُدخل قضيبا زجاجيا في قطعة من الفلين أو المطاط، استعن بقطعة من القماش واضعا شيئا من الغليسيرين على فتحة الفلين، انتبه أيضا إلى الزجاج الساخن، وتذكر أنه لا يختلف في مظهره عن الزجاج البارد.

7 ـ عند تسخين أنبوب لختبار يحتوي على مواد كيماوية لا توجه فتحته نحو جيرانك على الطاولة أو نحو الطلاب. انتبه إلى هذه الملاحظة جيدا لأنها كثيرا ما تسبب أضرارا أو عاهات مزمنة لأناس لا ذنب لهم سوى العمل بالقرب من شخص قليل الانتباه.



8 ـ لا تصب الماء على الحمض المركز ـ وعلى الأخص حمض الكبريت VI ـ بل صب الحمض على الماء محركا باستمرار بقضيب زجاجي.



9 ـ اعلم أن الماء الجاري هو أفضل الوسائل لتجنب الكثير من الحوادث التي قد تحدث في المخبر، فاذا حدث ولامست مادة كيماوية وجهك أو يديك أو ملابسك فعالجها فورا بالماء البارد وبكميات كبيرة.

10 ـ إذا حدث وأحسست بدوار نتيجة استنشاق بعض الغازات فاستأذن الأستاذ المشرف على الجلسة للخروج واستنشاق الهواء الطلق.

11 ـ أخبر الأستاذ المشرف على الجلسة عن أي حادث طارىء مهما كان تافها.

قواعد العمل المخبري للطلاب

1 ـ قد تسلم في بداية العام الدراسي مجموعة من الأدوات المخبرية، وأنت مسؤول عن هذه الأدوات وعليك أن تعوض كل شيء تكون سببا في كسره.

وعند اعادتك الأدوات في نهاية العام ينبغي أن تكون نظيفة وفي حالة جيدة. أما إذا كان تسليم الأدوات والأجهزة لفترة الجلسة المخبرية فقط فينبغي أن تعيدها في نهاية الجلسة نظيفة وسليمة.

2 ـ يمنع منعا باتا إلقاء أوراق الترشيح، أو أوراق عباد الشمس أو الاجسام الصلبة في الحوض، إذ أن ذلك يؤدي إلى سد المجاري المائية وتعطيل العمل على الطاولة مما يعود بالضرر المحتم عليك وعلى زملائك.

عليك أيضا أن تفتح صنبور الماء لمدة من الزمن بعد إلقائك لأي مادة كيماوية في الحوض، وذلك كي لا تتآكل المجاري.

3 ـ يمنع منعا باتا استعمال ورق الترشيح في إشعال مصباح الغاز، أو في مسح الأدوات الزجاجية.

4 ـ لا يسمح بأخذ قوارير المواد الكيماوية من أمكنتها بتاتا، بل تؤخذ الكمية المطلوبة من القارورة وهي في مكانها. لا تستعمل الممص إلا بعد غسله جيدا.

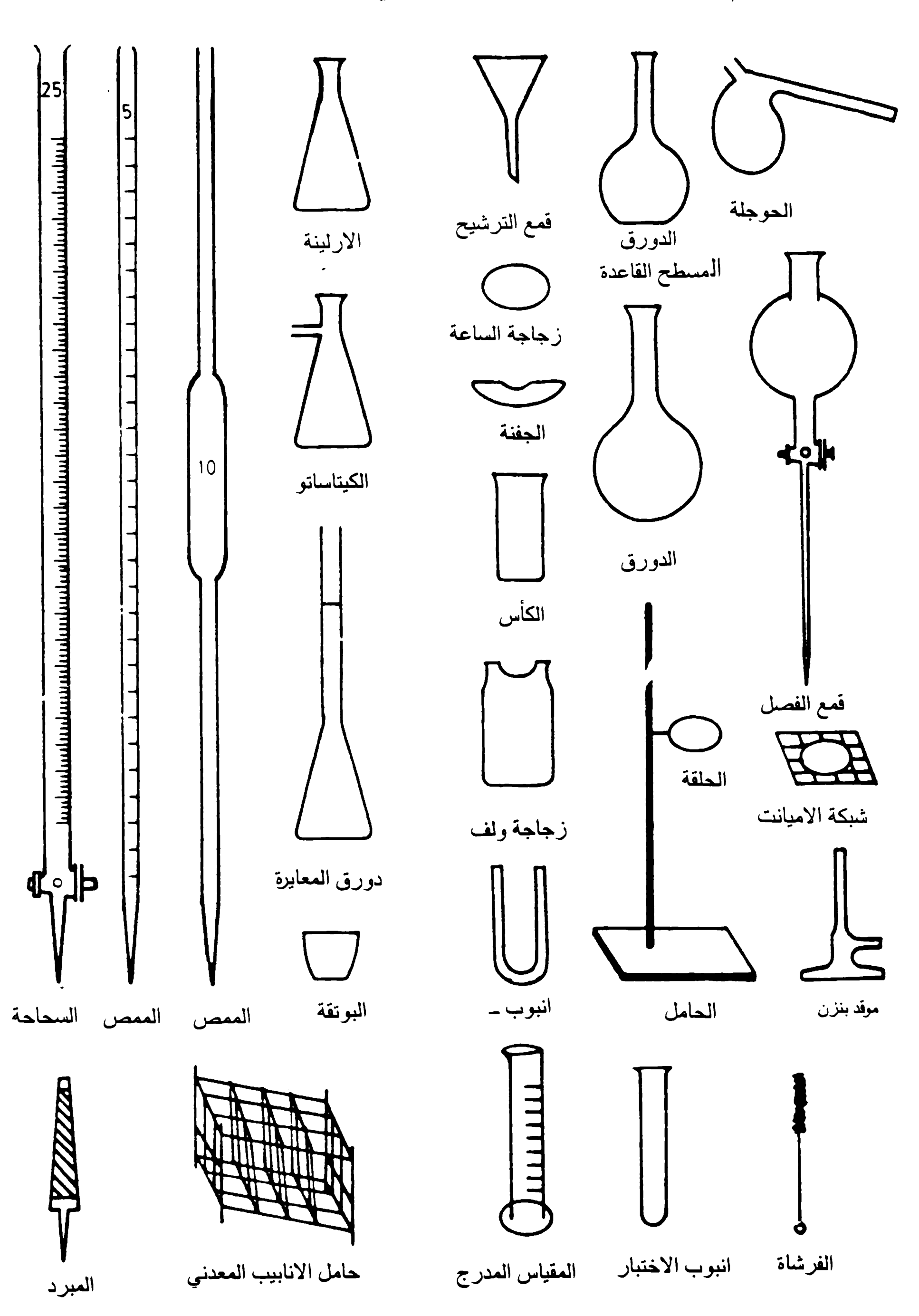
5 ـ ينبغي قراءة اسم المادة الكيماوية على القارورة، مرتين قبل أخذ أي شيء من تلك القارورة.

6 ـ حينما لا يُذكر في التجربة مقدارُ المحلول أو الكاشف الذي ينبغي أخذه استعمل أقل كمية ممكنة. يكفيك في معظم الأحوال 2 أو 3 مل من المحلول في التجارب التي تجرى في أنابيب الاختبار العادية.

7 ـ بعد انتهائك من استعمال جهاز كيب ـ ان كان لا يزال يستخدم في مختبرك ـ احكم إغلاق السدادة جيدا وإلا انطلق غاز كبريتيد الهيدروجين مسمما جو المخبر.

8 ـ إن النظافة والترتيب من الصفات الرئيسية للكيميائي الجيد، فليكن مكان عملك نظيفا ومرتبا، لذلك عليك بحيازة قطعة من القماش وقطعة من الاسفنج الاصطناعي تستعملها في تنظيف مكان عملك، فحفاظك على مكانك مرتبا ونظيفا ينم عن ذوقك السليم.

أهم الأجهزة والأدوات اللازمة في المختبر الكيميائي



التجربة الأولى

تركيب الأشكال البلورية

1 ـ المكعب 2 ـ الرباعي 3 ـ المعيني 4 ـ المعيني المستقيم 5 ـ المعيني المائل 6 ـ ثلاثي الميل 7 ـ السداسي 8 ـ رباعي الوجوه 9 ـ مثمن الوجوه 10 ـ اثنا عشري الوجوه.

القواعد العملية لتركيب الاشكال

قص الشكل* متتبعا محيطه، آخذا بعين الاعتبار ان تركيبه يتطلب الانتباه إلى «الجفون» التي تظهر بالتناوب على الأطراف المتتابعة لمحيطه، والتي يلزم تصميغها ولصقها على الأطراف الموافقة.

يجب ثني جميع اضلاع الشكل بما في ذلك اضلاع «الجفون» نحو جهة واحدة. ومن الملائم قبل اللصق بغية تسهيل الثني، وكي تبقى اضلاع الجسم الصلب بعد التركيب مستقيمة بدقة، أن تُمر عليها طرف سكين بعد وضعها على سطح صلب كالزجاج مثلا مع الحذر كي لا تقطع صفيحة المقوى.

يستحسن استعمال صمغ أبيض وطلي «الجفون» به وهو في حالة لزجة وقوام ثخين كي يجف بسرعة.

كما يستحسن استعمال ملقط دقيق لاتمام لصق الطرفين، وفي حالات أخرى يستحسن استعمال مشرط ذي قبضة تدخل ابرته في أحد رؤوس متعدد الوجود، ويُضغط بها ـ من الداخل ـ القسمان الملتصقان بعد سندهما على جسم صلب مستو.

بعد أن تنجز تركيب الأشكال تحقق من القواعد الناظمة لكل شكل بلوري من حيث أطوال الأضلاع a وb وc وقيم الزوايا بين هذه الأضلاع A وB وC. تذكر أن في :

1 ـ المكعب :

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

2 ـ الرباعي :

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

3 ـ المعيني المستقيم

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

---

* ارسم الشكل على ورق مقوى قبل كل شيء ثم قُصّه

4 ـ المعيني الوجوه :

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \quad \neq 90^\circ$

5 ـ المعيني المائل :

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = 90^\circ$

$\gamma \neq 90^\circ$

6 ـ ثلاثي الميل :

$a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

7 ـ السداسي :

$a = b \neq c$

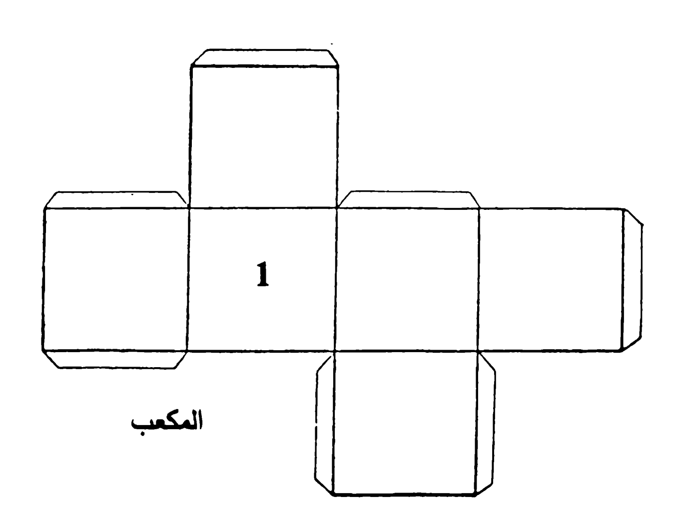
$\alpha = \beta = 90^\circ$

$\gamma = 120^\circ$

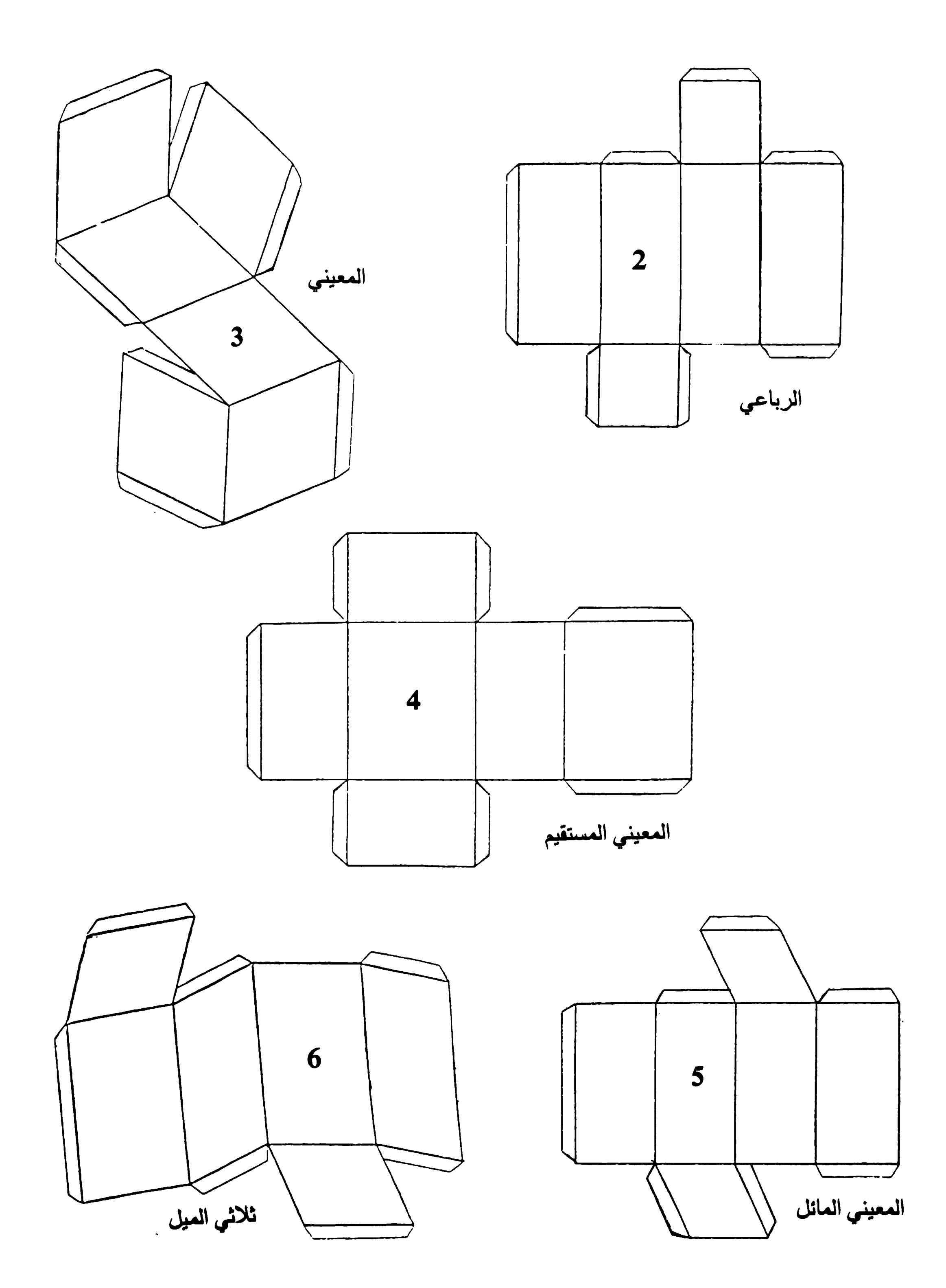
8 ـ رباعي الوجوه :

9 ـ ثماني الوجوه :

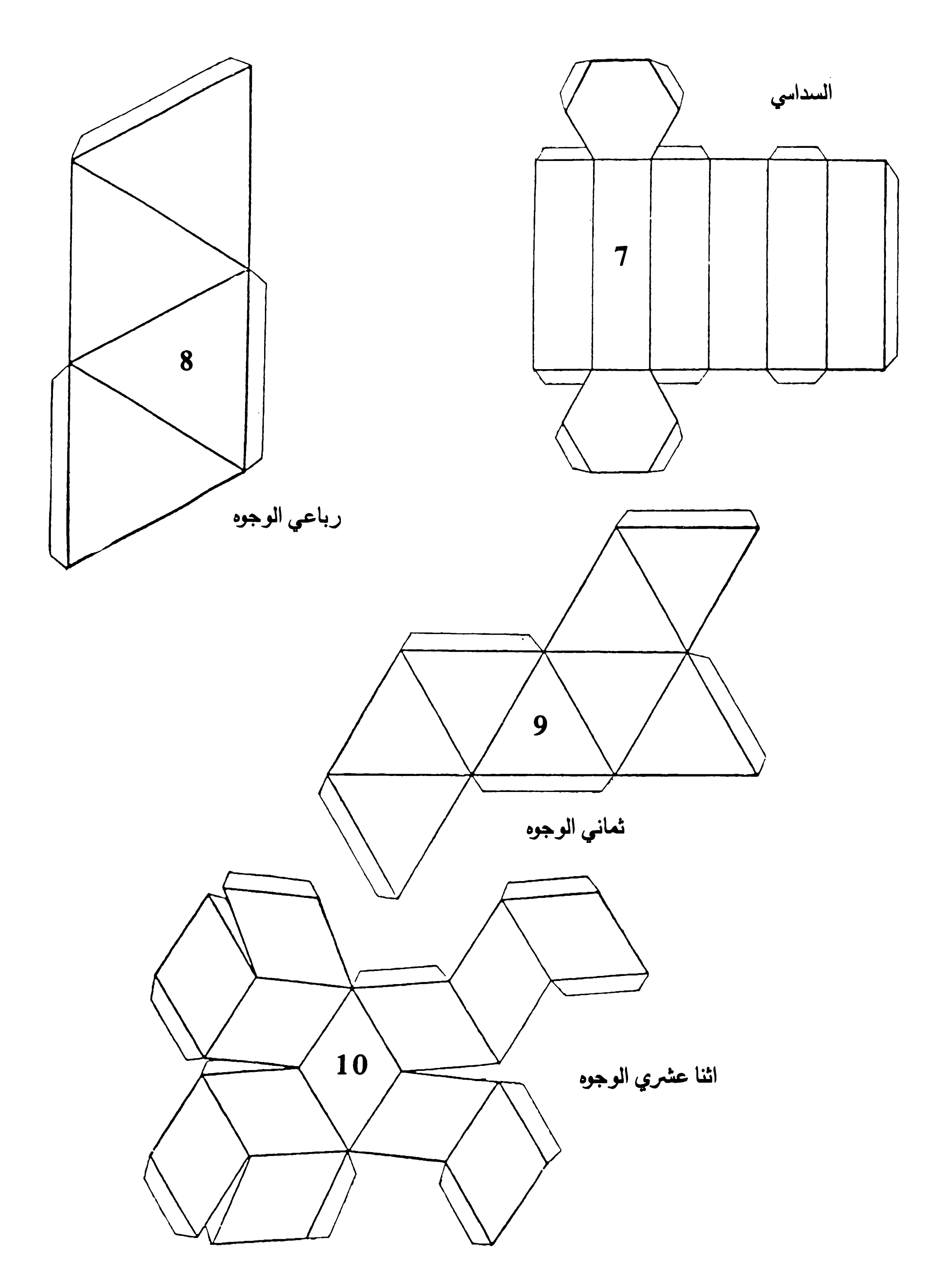
10 ـ أثنا عشري الوجوه :



المكعب



المعيني
3
2
الرباعي
4
المعيني المستقيم
6
ثلاثي الميل
5
المعيني المائل


السداسي
7
8
رباعي الوجوه
9
ثماني الوجوه
10
اثنا عشري الوجوه

التجربة الثانية

تعيين حلولية طرطرات البوتاسيوم الحامضية

1 ـ الهدف من التجربة

تختلف حلولية Solubility (ذائبية) المادة في المحل تبعا لعوامل متعددة أهمها، في حالة انحلال مادة صلبة في محل سائل، طبيعة المادة المنحلة والمحل ودرجة الحرارة. وستُعيَّن في هذه التجربة حلولية ملح حمضي هو طرطرات البوتاسيوم الحمضية $K H C_4 H_4 O_6$ وذلك بمعايرة حجم معلوم من محلول مشبع لهذه المادة بواسطة قاعدة معروفة النظامية.

تضاف هذه المادة إلى بعض المعجنات وخصوصا تلك التي تنتفخ بعد خبزها لأنها بسبب خواصها الحمضية الضعيفة، تؤثر على $Na H CO_3$ التي تحويها تلك المعجنات أيضا، مؤدية إلى اطلاق CO_2 عند الخبز، وبالتالي انتفاخ ما يُخبز.

تعاير طرطرات البوتاسيوم الحمضية بواسطة هيدروكسيد الصوديوم. وبما أن ناتج المعايرة ($K Na C_4 H_4 O_6$) ملح مشتق من حمض ضعيف هو حمض الطرطير وقاعدتين قويتين هما هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم، فان pH المحلول عند نقطة النهاية يجب أن تكون فوق 7، وبالفعل فانها قريبة من 8،5. ولهذا يمكن استعمال مشعر (دليل) فينول فثالين في هذه المعايرة. وبما أن الملح المراد تعيين حلوليته يحوي هيدروجين حمض واحد لذلك فان محلوله النظامي يحوي مولا واحدا منه في اللتر. وعلى هذا الأساس فان معايرة محلول مشبع من هذا الملح ستؤدي إلى تعيين تركيزه المولي، الذي يمكن منه معرفية حلوليته مقدرة بعدد غرامات الملح المنحلة في 100 مل من المحل الذي هو الماء. وفي القسم الثاني من التجربة ستعين حلولية الملح في درجة حرارة أعلى من درجة حرارة المختبر الاعتيادية.

2 ـ الأجهزة والمواد

سحاحة buret بحجم 50 مل، ماصة بحجم 50 مل أيضا.

ملح طرطرات البوتاسيوم الحمضية، مشعر فينول فثالين، هيدروكسيد الصوديوم 0,1 N ميزان حرارة.

3 ـ العمل المخبري

أ ـ زن بالميزان العادي، ثلاثي العاتق، 6،5 غ من ملح الطرطرات وزنا تقريبيا وضعها في كأس حجمه 500 مل ثم أضف اليها حوالي 350 مل من الماء المقطر. حرك بقضيب زجاجي لعدة دقائق في درجة حرارة المختبر. دع المحلول الناتج يركد لمدة عدة دقائق أيضا

إلى أن تتأكد من أن السائل الطافي أصبح صافيا. لاحظ أنه في أسفل الكأس كمية محسوسة من الملح مما يدل على أن المحلول الطافي فوق بلورات الملح أصبح محلولا مشبعا. وبالطبع فان دليل الاشباع في مثل هذه الأحوال كون المحلول متوازنا مع بلورات الملح غير المنحلة. وفي الحالة العامة تجب اضافة المادة المنحلة إلى المحلول إلى أن نصل إلى هذا التوازن، حيث تحصل الثقة بأن المحلول أصبح مشبعا. ضع مقياس الحرارة في المحلول وسجل درجة الحرارة.

املأ السحاحة بهيدروكسيد الصوديوم 0,1 N. اغسل بعد ذلك ارلينة حجمها 250 مل وجففها تماما. زن هذه الأرلينة إلى أقرب 0,1 غ وسجل الوزن. اغسل الماصة بقليل من المحلول المشبع ثم خذ بواسطتها 50 مل من المحلول المشبع وضعها في الأرلينة التي وزنتها سابقا. زن الأرلينة مرة ثانية واستنتج وزن المحلول الذي وضعته فيها. أضف قطرتين من مشعر فينول فثالين إلى الأرلينة وعاير بواسطة هيدروكسيد الصوديوم 0,1 N حتى لحظة ظهور اللون الوردي المعهود. كرر المعايرة السابقة ثلاث مرات على عينات تأخذها من السائل الطافي وتأكد من أن النتائج متقاربة.

ب ـ الحلولية في درجات حرارة أعلى

كرر التجربة السابقة، من أولها، في درجة حرارة أعلى تتراوح بين 20° م و 100° م. قد تحتاج إلى كمية أكبر من الملح مما أخذت في القسم الأول من التجربة، أو قد تحتاج كمية أكبر من الماء. وعلى أية حال يجب أن يكون المحلول الطافي متوازنا مع كمية من الملح غير منحلة موجودة في أسفل الكأس. اذا كان جميع طلاب الحصة المخبرية يقومون بهذه التجربة، فيمكن أن تجري التجربة مجموعة من الطلاب في درجة حرارة 20° م، ومجموعة أخرى في الدرجة 30° م، وهكذا، أي يمكن الحصول على حلولية هذه المادة كتابع لدرجة الحرارة بدءا من درجة حرارة المختبر وحتى الدرجة 100° م. وفي هذه التجارب حيث درجة الحرارة عالية نسبيا، يفضل أن يصب مباشرة حوالي 50 مل من المحلول الطافي من الكأس إلى الأرلينة لأن استعمال الماصة في هذه الحالة قد يؤدي الى تبلور الملح وترسبه على جدران الماصة الباردة.

وبعد التسجيل والحساب يمكن ترتيب النتائج كما في الجدول المرافق.

المعطيات والنتائج	التجربة الأولى	التجربة الثانية	التجربة الثالثة
درجة الحرارة			
وزن المحلول والأرلينة			
وزن الأرلينة			
وزن المحلول			
حجم هيدروكسيد الصوديوم 0,1 N المستعمل للمعايرة			
وزن طرطرات الصوديوم الحمضية في المحلول المعاير			
وزن الماء في المحلول المعاير			
حلولية الملح : غ ملح/100 غ ماء			

حلولية طرطرات البوتاسيوم الحمضية في درجة حرارة معينة.

يُعمل مثل هذا الجدول لكل درجة حرارة تجرى فيها التجربة.
يحسب وزن طرطرات البوتاسيوم الحمضية في المحلول المعاير باستعمال العلاقة :

$$\frac{NV}{1000} = \frac{X}{E}$$

حيث N و V نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم، وحجمه، X وزن الطرطرات في المحلول المعاير، E الوزن المكافىء لملح الطرطرات، الذي هو وزنها الجزيئي. وبطرح وزن الملح من وزن المحلول نحصل على وزن الماء في المحلول المعاير.

4 ـ أسئلة وتمارين

أ ـ اقترح طريقة مشابهة لتعيين حلولية $Na\,H\,CO_3$ في الماء.

ب ـ اذا أردنا تعيين حلولية حمض الأوكزاليك (حمض الحماض) $H_2\,C_2\,O_4$ بهذه الطريقة فأين تختلف طريقة الحساب ؟

ج ـ من منحني الحلولية كتابع لدرجة الحرارة عين حلولية ملح الطرطرات في الدرجة 27° م.

د ـ اذا أخذ حجم معين بدقة من المحلول المشبع الطافي، وليكن V_2 وجرت معايرته بالطريقة السابقة فانه يمكن استنتاج N_2 (نظامية المحلول المشبع) بتطبيق العلاقة :

$$N_1\,V_1 = N_2\,V_2$$

لماذا لا نستعمل هذه الطريقة لحساب حلولية ملح الطرطرات في الماء ؟ هل ثمة فارق كبير في النتائج بين الطريقتين ؟

التجربة الثالثة

الحالــة الغرويــة

1 ـ مقدمـــــة

عندما تكون دقائق المادة المنحلة ذات حجم متوسط، أي لا بصغر الذرات والجزيئات العادية ولا بكبر الدقائق المرئية بالمجهر، فان تلك الدقائق تكون قادرة على تكوين معلق ثابت في المحل الذي يدعى عندئذ بالوسط المبعثِر. وتدعى الدقائق المعلقة في الوسط المبعثر بالغرويات. واذا كان الوسط المبعثر غازيا والمتبعثر صلبا أو سائلا فتسمى الجملة الغروية حلالة هوائية Aerosol أما اذا كان المتبعثر صلبا والمبعثر سائلا فتسمى الجملة الغروية حلالة sol. وفي حالة كون المتبعثر سائلا والمبعثر صلبا فتدعى الجملة هلامة Gel. وأخيرا اذا كان كلا الوسطين المبعثر والمتبعثر سائلا فتدعى الجملة مستحلبا Emulsion.

وتتميز الدقائق المبعثرة بامتزاز بعض الأيونات الموجودة في الوسط، أو بامتزاز جزيئات الوسط المبعثِر ذاته أو كليهما. فاذا كان هذا الوسط مائيا وحصل امتزاز شديد لجزيئات الماء نقول بأن الغروي شغوف للماء hydrophilic، واذا لم يكن الغروي محبا للماء فيكون غرويا عزوفا عن الماء Hydrophobic.

وتحضر الغرويات اما بالتكاثف (الانتقال من الجزيئي إلى الغروي) أو بالتبعثر (الانتقال من الدقائق الكبيرة إلى الدقائق الغروية).

وتتثبت الحلالات الغروية العزوفة عن الماء عن طريق امتزازها للشحنات ولذلك يمكن تخثيرها بسهولة باضافة مادة الكتروليته مناسبة تعدل الشحنة الممتزة.

2 ـ المواد الضرورية

محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$، محلول حمض التانيك Tannic acid (0،03 و 0،13 %) محلول كبريتيد الهيدروجين H_2S، محلول أكسيد الزرنيخ الثلاثي As_2O_3، روزين (أحد أنواع الراتنج المسمى قلفونه)، كحول ميثيلي، كحول عادي، 0,05 M كلوريد الصوديوم، 0,01 M كلوريد الباريوم، 0,01 M كلوريد الالمنيوم، 0,05 M سكروز (سكر) أوكسيد الحديد الثلاثي، محلول آغار Agar، كيروسين، محلول صابون، زيت بزر القطن، $Mn\ O_2$.

3 ـ العمل المخبري

أ ـ تحضير غروي عزوف عن الماء

1 ـ حلالة الذهب : ضع في كأسين نظيفين صغيرين 5 مل من محلول كلوريد الذهب. اضف إلى الأول 15 مل من محلول 0و03 % حمض التانيك وللآخر 15 مل من محلول 0،13 % حمض التانيك. حرك محتويات كل كأس ودعها تركد لعدة دقائق. لاحظ لون كل محلول.

2 ـ **حلالة كبريتيد الزرنيخ الثلاثي As_2S_3** : أضف 10 مل من محلول كبريتيد الهيدروجين إلى 25 مل من محلول رائق مشبع بأوكسيد الزرنيخ الثلاثي. صب المحلول الأصفر المتكون عبر ورقة ترشيح واحفظ المحلول المار عبر الورقة للتجارب ب، ج، د التالية.

3 ـ **حلالة الروزين** : لا ينحل الروزين في الماء ولكنه ينحل بيسر في الكحول المثيلي. حل قطعة صغيرة من الروزين بحجم حبة الحمص في أنبوب اختبار طوله 10 سم يحوي 2 مل من الكحول المثيلي. اذا كان الانحلال بطيئا فانتظر قليلا حتى تمامه. صب المحلول الناتج في أنبوب اختبار طوله 20 سم مملوء إلى نصفه بالماء. خض محتويات الأنبوب بقوة وضع الأنبوب بعد ذلك جانبا ولاحظ إن حصل أي ترسب للروزين. صف ما تلاحظه وعلل.

ب ـ تخثر الغروي العزوف عن الماء بواسطة الالكتروليتات

ضع أربع عينات قدر كل منها 5 مل من غروي كبريتيد الزرنيخ المحضر في التجربة (أ)، في أربعة أنابيب اختبار منفصلة. أضف إلى الأول محلول O,5M كلوريد الصوديوم قطرة فقطرة وسجل كم قطرة احتجت لتخثير الحلالة الغروية، أي لتعكير المحلول. كرر التجربة ولكن باضافة قطرات من 0,01 M كلوريد الباريوم في الأنبوب الثاني، ثم قطرات من 0,01 M كلوريد الالمنيوم إلى الأنبوب الثالث، ثم قطرات من O,5M سكروز إلى الأنبوب الرابع. يجب ضرب عدد القطرات المستعملة للتخثير في الأنبوب الأول بـ 50 كي تمكن مقارنة النتائج لأن تركيز كلوريد الصوديوم أكبر بخمسين مرة من تركيز كل من كلوريد الباريوم وكلوريد الالمنيوم.

ج ـ التخثر المتبادل

حل عدة بلورات من $Fe\,Cl_3$ في 5 مل من الماء. أضف قطرة فقطرة من المحلول الناتج إلى 100 مل من ماء يغلي إلى أن تحصل على تلون ملحوظ.

سخن 5 مل من حلالة $As_2\,S_3$ المحضرة في القسم (أ) كي تطرد أي زيادة من $H_2\,S$ يحويها المحلول. أضف بعد ذلك 2 مل من حلالة أوكسيد الحديد السابقة، ولاحظ ماذا يحصل.

د ـ الفعل الواقي للغرويات الشغوفة للماء

أضف 2 مل من محلول الآغار إلى 5 مل من حلالة $As_2\,S_3$ المحضر في القسم (أ) من هذه التجربة. عين بعد ذلك كم قطرة من محلول 0,01 M كلوريد الباريوم يلزم لتخثير الحلالة الغروية.

هـ ـ المستحلبـــــات

ضع 1 مل من الكيروسين في أنبوب اختبار طوله 15 سم واضف 10 مل من الماء. خض محتويات الأنبوب بقوة وضع الأنبوب جانبا لملاحظة الوقت الضروري لانفصال طبقة

الكيروسين عن الماء. أضف إلى الأنبوب بعد ذلك 2 مل من محلول الصابون وخض محتويات الأنبوب مرة ثانية وبقوة. ضع الأنبوب جانبا ولاحظ ان انفصلت طبقة الكيروسين عن الماء.

4 ـ الأسئلة والتمارين

1 ـ كيف تعلل اختلاف الألوان في حلالتي الذهب المختلفتي التركيز في التجربة (أ) ؟

2 ـ هل تمر حلالة كبريتيد الزرنيخ عبر ورقة الترشيح ولماذا ؟

3 ـ هل تُحضَّر الغرويات في التجربة (أ) بطريقة التكثيف أم بطريقة البعثرة؟

4 ـ ما هي العلاقة بين تكافؤ الأيونات المعدنية المستعملة للتخثر في التجربة (ب) وعدد قطرات المحلول الضرورية لتحقيق التخثر؟

5 ـ علل النتيجة الحاصلة عند اضافة السكروز إلى حلالة كبريتيد الزرنيخ الثلاثي.

6 ـ اذا كانت حلالة هيدروكسيد الحديد (III) ذات شحنة موجبة فأي الأملاح التالية هو الأفضل لتخثير هذه الحلالة :
$K_3 PO_4$, KNO_3, $K_2 SO_4$

7 ـ علل ما يحصل عند اضافة حلالة كبريتيد الزرنيخ إلى حلالة أوكسيد الحديد.

8 ـ علل لماذا كان عدد قطرات كلوريد الباريوم التي لزمت للتخثير في التجربة (د) أكبر مما هو في التجربة (ب).

9 ـ علل سلوك الكيروسين والماء وسبب اضافة محلول الصابون في التجربة الأخيرة.

التجربة الرابعة

الامتزاز وكروماتوغرافية الورق

1 ـ المبدأ والمناقشة

الكروماتوغرافية طريقة واسعة الاستعمال الآن لفصل المزائج المختلفة بسبب تطبيقاتها العديدة ونجاحها في حل مشاكل تحليلية،كانت سابقا اما بالغة الصعوبة أو مستحيلة. ويعتمد الفصل في هذه الطريقة على قوة الامتزاز النسبية لمكونات مزيج معين في وسط محدد، كامتزاز الغازات مثلا على سطح سائل متحرك. مثال ذلك اضافة مزيج من الأصبغة إلى رأس عمود محشو بدقائق فحم الخشب. يمكن في هذه الحالة ايجاد محل مناسب يستطيع تحريك هذه الأصبغة عبر العمود واحدا تلو الآخر. كما أن مزيجا غازيا يمكن أن يمتز على سطح عمود من مادة سائلة أو صلبة، ثم يمكن ايجاد غاز مناسب يستطيع دفع مكونات المزيج الغازي عبر العمود الواحد تلو الآخر.

تؤثر درجة حرارة وتركيز وطبيعة المكونات المؤلفة للمزيج على القوة التي ترتبط بها المادة الممتزة مع السطح الماز، وكذلك على قدرة محل مناسب على ازاحة المادة الممتزة انتقائيا على السطح الماز.

وستدرس في هذه التجربة بعض الأمثلة عن كروماتوغرافية الورق. في هذا النوع من الكروماتوغرافية يلعب نوع خاص من الورق، مثل ورق الترشيح، دور السطح الماز. يوضع المزيج المراد فصله، بواسطة أنبوب شعري مثلا، في موضع معين من قصاصة ورق طولانية مغموسة من أحد طرفيها في محل معين. فمكوِّن المزيج الممتز على الورقة بقوة أقل من غيره سيتحرك على طول الورقة مع جبهة المحل. أما المكون المرتبط بقوة أكثر فسيتحرك بسرعة أبطأ على طول الورقة، كما أن بعض المكونات قد تبقى في محلها. وهكذا يمكن فصل مكونات المزيج بعد تحركها لفترة من الزمن على طول الورقة. وفي نهاية التجربة تقطع الورقة إلى أجزاء مختلفة وتغسل القطع في محاليل معينة يستطيع كل منها حل أحد مكونات المزيج.

2 ـ المواد الضرورية

محلول أزرق المثيلين، محلول الفوكسين Fuchsin (مادة صباغية هي مزيج من هيدروكلوريدات الروزانيلين والبارا روزانيلين) ايثر البترول، تولوين، بنتان، مادة نباتية خضراء مثل البقدونس أو الفصة، مواد ملونة.

3 ـ العمل المخبري

اقطع عدة صفائح من ورق الترشيح كما هو مبين في الشكل المرافق.أي تُقصُّ كل صفيحة بشكل دائري ثم يقص من أحد اطرافها شريط طولاني، دون أن ينزع، بحيث يتدلى هذا الشريط إلى أسفل كأس اذا وضعت الورقة فوقه. إطوِ الشريط نحو الأسفل بحيث يعلو طرفه الأسفل قعر الكأس بحوالي 0،5 سم. عند وضع المحلول المراد فصله، على هذا الشريط يدهن هذا المحلول،

بواسطة قضيب زجاجي أو سباتول (ملعقة مخبر) على شكل خط ضيق على بعد 0،5 سم من أسفل الشريط. توضع بعد ذلك في الكأس كمية كافية من المحل بحيث يلامس الشريط، من طرفه السفلي، المحل دون أنٍ يغمس فيه. فإذا وضع كأس آخر كبير فوق الجملة السابقة فانه يبطىء تبخر المحل ويؤدي إلى فصل أوضح وخصوصا في حالة استعمال محلات غير مائية. إجرِ الآن التجارب البسيطة التالية :

أ ـ ارسم (بواسطة قلم حبر) خطا غامقا من الحبر الأزرق أو الأسود على الشريط الورقي المتدلي في الكأس على بعد 0،5 سم من طرف الشريط السفلي. كرر رسم الخط في المكان ذاته أربع أو خمس مرات كي تزداد كمية الحبر الممتزه. استعمل الماء كمحل ودع الكروماتوغرام يتشكل بحيث يصعد اللون على طول الشريط إلى أن يصل إلى سطح الورقة الموجودة فوق الكأس. خذ الورقة كلها من فوق الكأس ودعها تجف. لاحظ المكونات التي انفصل إليها الحبر والوانها. اذا استعملت بدلا من قلم الحبر العادي قلم حبر جاف فاستعمل ايثر بترول أو البنتان كمحلّ.

ب ـ كوِّن محلولا من 2 ـ 3 قطرات من كل من أزرق المثيلين والفوكسين أو أي صباغ آخر، في 2 مل من الماء. ادهن بهذا المزيج الملون، خطا كما في السابق، على بعد 0،5 سم من أسفل الشريط الورقي المقصوص في صفيحة دائرية ورقية جديدة. كرر الدهان 10 ـ 15 مرة بحيث يصبح الخط غامقا. ضع الدائرة الورقية على الكأس بحيث يتدلى الشريط، واستعمل الماء هنا أيضا كمحل.

ج ـ اطحن كمية قليلة من مادة نباتية خضراء، كالبقدونس (أو النعناع)، في هاون خزفي، مع قليل من الكحول الايزوبروبيلي أو الميثيلي. ارسم بالناتج خطا غامقا، كما سبق، على أسفل القصاصة الورقية واستعمل محلا من البنتان أو ايثر البترول او التولوين. انتظر بعض الوقت كي تظهر مكونات المزيج منفصلة على الشريط الورقي. لاحظ عصابات الكلوروفيل الأخضر والكاروتين البرتقالي والكزانثوفيل الأصفر المنفصلة عن بضعها على الشريط الورقي.

د ـ استخلصي (أو استخلص) كمية صغيرة من أحمر الشفاه Lipstick بواسطة الكحول، وقومي بتجربة مماثلة لما سبق باستعمال ايثر البترول أو التولوين كمحل. لاحظي الألوان الجميلة المتشكلة.

يمكن ايضا القيام بتجارب مماثلة على أي ورقة أو قماش ملونين وتجربة محلات مختلفة لذلك.

اسئلـــــة :

أ ـ هل تعتقد أن السرعة التي تتحرك بها العصابة اللونية على طول الشريط الورقي تتوقف على طبيعة المحل ؟

ب ـ اذا لم تكن مكونات المزيج المراد فصله ملونة فاقترح طريقة لاظهار مكونات المزيج.

ج ـ هل تصلح هذه الطريقة للفصل الكمي الدقيق ؟

التجربة الخامسة

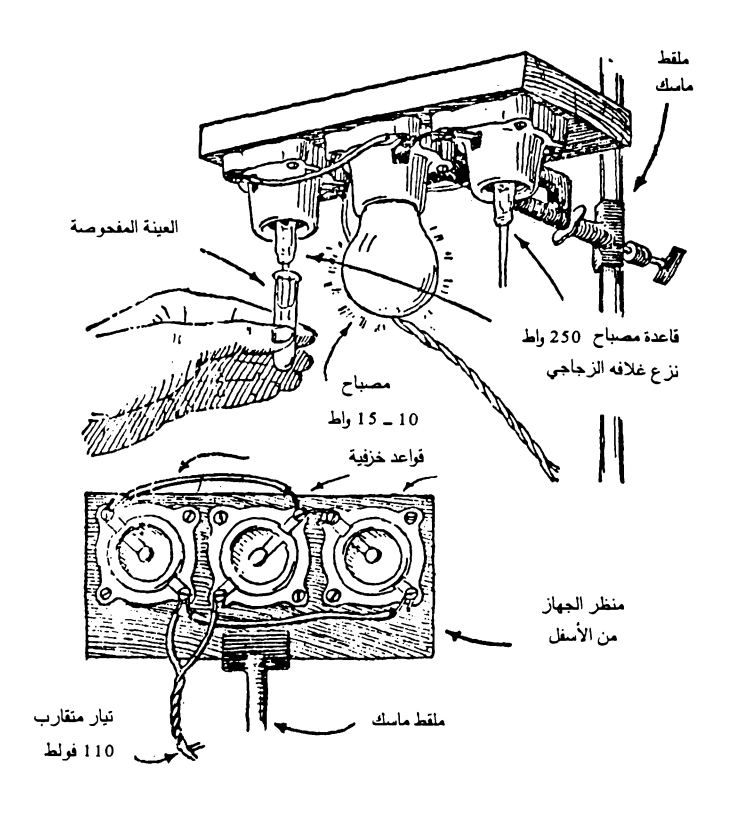
الناقلية الكهربائية للمحاليل

1 ـ الهدف من التجربة

عندما تمر الكهرباء في سلك فذلك يعني أن تيارا من الالكترونات يتحرك على طول السلك، أما عندما تمر الكهرباء في محلول فيعني ذلك تيارا من الأيونات الموجبة الموجودة في المحلول تتحرك باتجاه الكاثود، وكذلك تيارا من الأيونات السالبة تتحرك باتجاه الآنود. وعن طريق هذه الناقلية داخل المحلول يحصل تغير كيميائي حول مسرى، اذ تترك الايونات السالبة الالكترونات عند الآنود وتصبح ذرات معتدلة كما تأخذ الأيونات الموجبة الالكترونات من الكاثود وتصبح ذرات معتدلة أيضا. وهكذا تكتمل الدارة خارج وداخل المحلول. والذي يهمنا في هذه التجربة هو الناقلية داخل المحلول. وكما هو واضح فان هذه الناقلية تتوقف على وجود الأيونات داخل المحلول وكذلك على ناقليتها النوعية. ورغم أنه يمكن قياس هذه الناقلية بدقة بالاستعانة بجسر وتستن الا أننا سنكتفي في هذه التجربة بدراسة كيفية لموضوع الناقلية داخل المحلول. كما أن التجربة التي سنجربها الآن يمكن القيام بها أمام الطلاب وهي تتسم بالبساطة من جهة، والأهمية من جهة أخرى. ذلك أنها توضح أحد مفاهيم الكيمياء الأساسية ألا وهو مفهوم الايونات وحركتها في المحلول وناقليتها للتيار فيه.

2 ـ الجهاز والمواد الكيميائية الضرورية

جهاز الناقلية : يبين الشكل المرافق الجهاز الذي سنستعمله في مقارنة ناقليات المحاليل المختلفة التي سنجري عليها التجربة. يتألف هذا الجهاز من مستطيل من الخزف ثبتت عليه ثلاثة مصابيح كهربائية عن طريق قواعدها النحاسية Sockets. يوصل المصباح الأول والثالث على التوازي، كما يوصل المصباح المتوسط على التسلسل مع كل من المصباحين الآخرين. تبلغ استطاعة كل من المصباحين الجانبيين 250 واط، أما مصباح الاضاءة النصفي الذي ستدل شدة ضوئه على الناقلية النسبية داخل المحلول فذو استطاعة 10 ـ 15 واط. ينزع الغلاف الزجاجي من المصباحين الجانبيين كما ينزع السلك الدقيق الصغير الواصل بين السلكين الثخينين المنبعثين من قاعدة المصباح. وبهذا الشكل يؤلف هيكل كل مصباح جانبي مسريين يتدليان من القاعدة النحاسية. يغذى الجهاز بتيار متناوب كي لا يحصل أي تحلل كهربائي يذكر على المسريين. يمكن بهذا التركيب مقارنة ناقلية محلول يغمس فيه مسريا المصباح الأول في تجربة أولى مع ناقلية محلول آخر يغمس فيه مسريا المصباح الثالث في تجربة ثانية. وبمعنى آخر لا يمكن اجراء المقارنة في ذات الوقت. فاذا استعملت مساري المصباحين معا في ذات الوقت فان الذي يلاحظ هو مجموعة ناقلية المحلولين اللذين غمست فيهما المساري.



جهاز مقارنة ناقليات محاليل مختلفة

المواد الكيميائية المطلوبة : حمض استيك مركز دون تمديد (17 M) حمض استيك 6M، **حمض استيك** $0,1M$ C_2H_5OH, $0,1M$ NH_4OH, $0,1M$ $Ba(OH)_2$, C_6H_6، **قطع رخام** HCl, $CaCO_3$ **في البنزين**، سكر $0,1M$ H_2SO_4، غليسرين، $KClO_{3(s)}$.

3 ـ العمل المخبري

توضع المادة المراد دراسة ناقليتها في أنبوب اختبار طوله 10 سم. ويغمس السلكان المتدليان من المصباح الجانبي في هذه المادة بحيث ينغمس سم واحد من كل منهما تحت السطح. الأمر الهام هنا أن البعد بين السلكين يجب أن يبقى ثابتا في كل التجارب المجزاة. بعد كل تجربة يغسل السلكان ويجففان بورقة ترشيح نظيفة. **في كل مرة تريد فيها لمس المسريين انزع المصباح من قاعدته النحاسية. يجب كذلك أن تكون اليدان جافتين أثناء استعمال الجهاز. انتبه جدا إلى هاتين الملاحظتين واياك أن تغفل عنهما، خصوصا اذا كان كمون المأخذ الكهربائي المستعمل 200 فولط أو أكثر.**

أ ـ الالكتروليت واللاالكتروليت

1 ـ لاحظ الناقلية عندما تضع في الانبوب كلا من المواد التالية على حده : حمض استيك مركز، ماء مقطر، كحول 95 % ، غليسيرين، بلورات سكر، بلورات ملح الطعام، $K\,Cl\,O_3$.

2 ـ لاحظ الناقلية عندما تضع في الأنبوب كلا من المحاليل التالية على حده : محلول حمض الاستيك، محلول ملح الطعام، محلول السكر، محلول الغليسرين.

3 ـ اصهر قليلا من $K\,Cl\,O_3$ الصلب في جفنه من الخزف وحاول قياس نقاليتها، وهي لا تزال سائلة. اغسل السلكين جيدا بعد هذه التجربة.

4 ـ جفف السلكين جيدا قبل هذه التجربة : ضع في انبوب الاختبار محلول H Cl في البنزين ولاحظ الناقلية. قارن مع ناقلية محلول H Cl في الماء.

5 ـ قارن ناقلية محلول مائي من حمض الهيدروكلوريك 0,1M مع محلول مائي من حمض الاستيك 0,1 M. اجر المقارنة ذاتها بين محلول 0,1 M Na OH ومحلول $0{,}1\,M\,NH_4\,OH$.

قارن في تجربة لا علاقة لها بالناقلية بين فعل محلول 0,1M H Cl و 0,1M H Ac على قطع صغيرة من الرخام. لاحظ سرعة انطلاق غاز CO_2 في الحالتين.

ب ـ بعض التفاعلات الأيونية النموذجية

1 ـ **ضع 10 مل من محلول 0,1M Na Cl في أنبوب اختبار وقارن ناقليتها مع ناقلية 10 مل من محلول $0{,}1M\,K\,NO_3$. عين الناقلية الكلية للمحلولين باجراء التجربة على الانبوبين في ذات الوقت. امزج بعد ذلك محتويات الانبوبين معا وضع نصف المزيج في الأنبوب الأول ونصفه الثاني في الأنبوب الآخر. لاحظ ناقلية المزيج وقارنها مع ناقلية كل محلول على حدة.**

2 ـ **حضر 50 مل من محلول 0,01M H Cl بتمديد 5 مل من محلول 0,1M إلى 50 مل بالماء المقطر. حضر كذلك 50 مل من محلول 0,01M Na OH بذات الطريقة. لاحظ ناقلية كل منهما ثم امزج حجمين متساويين منهما واستعن بمشعرالفنول فثالين للتأكد من تمام عملية التعديل. لاحظ ناقلية المزيج الناتج. كيف تعلل النقص الضئيل في الناقلية بالمقارنة مع ناقلية كل محلول على حدة.**

3 ـ بطريقة مماثلة لما سبق امزج حجمين متماثلين من $0{,}1M\,HA_C$و $0{,}1M\,NH_4\,OH$ لاحظ ناقلية المزيج وقارن شدة اضاءة المصباح النصفي في هذه الحالة مع شدة الاضاءة عندما تفحص ناقلية كل محلول على حدة. علل بكتابة المعادلة الأيونية للتفاعل الحاصل.

4 ـ لاحظ ناقلية محلول $O,IM\ H_2\ SO_4$ وكذلك محلول $O,IM\ Ba\ (OH)_2$. هل هذه المواد شديدة التأين ؟

أثناء ملاحظة نقالية المحلول الأول أضف بواسطة قطارة قطرتين من مشعرالفنول فثالين ثم أضف محلول $Ba\ (OH)_2$ إليه تدريجيا مع التحريك حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ.
ماذا يحصل لضوء المصباح النصفي ؟ فسر ذلك بمعادلة أيونية تعبر عن التفاعل.

4 ـ الاسئلـــــــــة

أ ـ هل يحصل تفاعل عند اضافة محلول مائي من Na Cl إلى محلول مائي من $K\ NO_3$؟ علل.

ب ـ لماذا يختلف توهج الضوء عند غمس المسريين في محلول 0,1M HCl عنه عند غمسهما في محلول $0,1M\ HA_C$؟

ج ـ لماذا تختلف ناقلية محلول HCl في الماء عن ناقلية محلول HClفي البنزين؟

د ـ لماذا يخبو الضوء في التجربة الأخيرة ؟ فسر ذلك بالاستعانة بمعادلة أيونية واضحة.

هـ ـ ماهي الدقائق التي توجد في محلول مائي من HCl ؟ قارن مع ما يوجد في محلول مائي من HA_C.

و ـ اذا أضفت O,I مول من Ag Cl إلى لتر من الماء وO,I مول من Na Cl إلى لتر من الماء فما هي الدقائق الموجودة في كل محلول وما هي كمياتها النسبية ؟

ن ـ اكتب المعادلة الأيونية الكلية المعبرة عن كل من التفاعلات التالية الحاصلة في الماء والتي كتبت باستخدام الصيغ الجزيئية، ثم اكتب المعادلة الأيونية الصافية فقط :

$Ba\ Cl_2 + Na_2\ CO_3 \longrightarrow$

$Ag\ NO_3 + H\ Cl \longrightarrow$

$Cu\ SO_4 + H_2\ S \longrightarrow$

$Mg + H_2\ SO_4 \longrightarrow$

$Fe\ (NO_3)_3 + K\ OH \longrightarrow$

$Ag\ Cl + NH_3 \longrightarrow$

$H_2\ SO_4 + Ba\ (OH)_2 \longrightarrow$

التجربة السادسة

تعيين ثابتي التأين التقريبيين لحمض وقاعدة ضعيفين

1 ـ الهدف من التجربة

ان ثوابت تأين الحموض والقواعد الضعيفة ذات أهمية خاصة في الكيمياء لأنها تفيد في مقارنة هذه الألكتروليتات الضعيفة وفي معرفة مدى تأينها في الماء كذلك في تقدير pH محاليلها ومحاليل أملاحها. ويمكن حساب القيمة العددية لثابت تأين حمض ضعيف مثلا اذا عرف تركيز أيون الهيدروجين في محلول من هذا الحمض تركيزه المبدئي معروف.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

فاذا كان المحلول لا يحوي سوى الحمض ذاته، وكان تركيز أيون الهيدروجين الناتج عن تأين الماء مهملا بالمقارنة مع تركيز أيون الهيدروجين الناتج عن تفكك الحمض الضعيف (وهو أمر صحيح بالنسبة لأغلب الحموض، إلّا ماكان بالغ الضعف منها)، فتصبح عندئذ المساواة التالية : $[H^+] = [A^-]$

أما [HA] فيساوي تركيز الحمض البدئي مطروحا منه تركيز أيون الهيدروجين المتأين. وبمعنى آخر فان معرفة $[H^+]$ بعد حصول التوازن تكفي لحساب K_a.

سنعين في هذه التجربة أقل تركيز من حمض الهيدروكلوريك قادر على اعطاء اللون البرتقالي لمشعر برتقالي الميثيل. ثم نعمل الشيء ذاته بالنسبة لحمض الاستيك. فبما أن المشعر يغير لونه تبعا لتركيز أيون الهيدروجين فقط وبغض النظر عن نوع الحمض، فان تركيز أيون الهيدروجين في الأنبوبين اللذين لهما ذات اللون، سيكون واحدا.

وفي القسم الثاني من التجربة سنقوم بعمل مشابه في سبيل تعيين ثابت تفكك النشادر في الماء.

2 ـ المواد الضرورية للتجربة

0,1N HCl ،0,1N HAc (تقوم Ac مقام الاسيتات) 0,1N Na OH ،0,1N NH_3 مشعر (دليل) برتقالي الميثيل Methyl Orange، مشعر الثيمول فثالين Thymol fthalein.

3 ـ العمل المخبري

أ ـ تعيين ثابت تأين حمض الاستيك

ضع 5 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك 0,1N في أنبوب اختبار رقم (1) ضع في اسطوانة مدرجة 5 مل أخرى من الحمض ذاته ومددها إلى 50 مل بالماء المقطر. خض المزيج وخذ منه 5 مل وضعها في أنبوب رقم (2). ضع الباقي في كأس نظيفة ثم اغسل الاسطوانة المدرجة بالماء وضع فيها 5 مل من المحلول الموجود في الكأس ومددها بالماء حتى يصبح الحجم النهائي 50 مل. خذ من هذا المحلول، بالماصة، 5 مل وضعها في أنبوب اختبار رقم (3). كرر هذه العملية مرة رابعة وخامسة بحيث تكون قد حصلت في النهاية على خمسة أنابيب اختبار تحوي حمض الهيدروكلوريك بالتراكيز التالية : 0,01N، 0,1N، 0,001N، 0,0001N ، 0,00001N . حضر أيضا من محلول 0,1N حمض هيدروكلوريك ثلاثة محاليل أخرى تراكيزها على التوالي : 0,0002N ، 0,0004N و 0,0006N وبذات الطريقة حضر محاليل 0,1N ، 0,01N ، 0,001N من حمض الاستيك.

أضف الآن قطرتين بالضبط، دون زيادة أو نقصان، من مشعر برتقالي الميثيل إلى كل من الأنابيب السابقة. سجل الألوان الملحوظة. أفضل طريقة لملاحظة الفرق في اللون بين أنبوب وآخر هي النظر إليهما في نفس الوقت من أعلى الأنبوب باتجاه القعر ضد خلفية بيضاء. ان تأين حمض الأستيك ضعيف، بينما يمكن الافتراض أن حمض الهيدروكلوريك كامل التأين. وعلى هذا الأساس فان تركيز أيون الهيدروجين في محاليل H Cl هو ذاته تركيز H Cl البدئي.

رتب جدولا كالتالي :

رقم الأنبوب	النظامية	لون برتقالي الميثيل	$[H^+]$	pH
1	0,1N HCl		10^{-1}	1
2	0,01N HCl		10^{-2}	2
3	0,001N HCl		10^{-3}	3
4	0,0006N HCl		6×10^{-4}	3,22
5	0,0004N HCl		4×10^{-4}	3,40
6	0,0002N HCl		2×10^{-4}	3,70
7	0,0001N HCl		1×10^{-4}	4
8	0,00001N HCl		10^{-5}	5
9	0,1N HA_c			
10	0,01N HA_c			
11	0,001N HA_c			

تُحضَّر بذات الطريقة محاليل من هيدروكسيد الصوديوم تماثل في تراكيزها محاليل حمض الهيدروكلوريك السابقة. كما تحضر أيضا ثلاثة محاليل من NH_3 تماثل في تراكيزها محاليل حمض الاستيك السابقة. أما المشعر الذي تضاف قطرتان منه إلى كل أنبوب فهو ثيمول فثالين. يرتب هنا أيضا جدول مماثل لما سبق.

4 ـ الأسئلـــــــة

1 ـ لمذا يجب أن يكون تركيز المشعر هو ذاته في كل الأنابيب ؟

2 ـ ما هو أصغر تركيز من أيون الهيدروجين يستطيع اعطاء اللون البرتقالي لمشعر برتقالي الميثيل.

3 ـ ما هو تركيز حمض الاستيك الذي يعطي المشعر اللون البرتقالي ؟

4 ـ ما هو تركيز أيون الهيدروجين، في محلول حمض الاستيك، الذي أعطى المشعر اللون البرتقالي وما هو تركيز أيون الاسيتات في هذا المحلول ؟

5 ـ اكتب معادلة تأين حمض الاستيك وأحسب ثابت تأينه ؟

6 ـ ما هو أصغر تركيز من أيون الهيدروكسيد يستطيع اعطاء لون حيادي لمشعر الثيمول فثالين ؟

7 ـ ما هو أصغر تركيز من NH_3 في الماء قادر على اعطاء لون حيادي للمشعر ؟

8 ـ احسب تبعا لذلك ثابت تأين NH_3 في الماء ؟

التجربة السابعة

سلسلة الازاحة في تفاعلات الأكسدة والاختزال

سنقوم في هذه التجربة أولا باجراء بعض التجارب التي تبين ترتيب عناصر النحاس والهيدروجين والحديد والرصاص والمغنيزيوم والزئبق والزنك في سلسلة الازاحة، ثم نرى بعد ذلك تفاعلات بعض الهالوجينات كي نتوصل إلى معرفة القوة المؤكسدة لكل منها.

العمل المخبري

القسم الأول

1 ـ احصل على بعض القطع أو الرقائق النظيفة من معادن الزنك والنحاس والرصاص والحديد والمغنيزيوم. حضر بعد ذلك محاليل O,IM من المواد التالية :

$Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $FeSO_4$, $HgCl_2$, H_2SO_4

2 ـ ضع حوالي 5 مل من كل من المحاليل السابقة في أنبوب اختبار ثم الق قطعة صغيرة من صفيحة الزنك في كل أنبوب. لاحظ بعد وقت قصير فيما اذا أصبحت قطعة الزنك مغطاة بطبقة رقيقة من معدن الأيون الموجود في المحلول. وقد يكون من الضروري للتأكد من حصول ذلك (أو عدم حصوله) أن تقارن سطح قطعة الزنك التي ألقيتها في الأنبوب مع سطح قطعة زنك أخرى لم تلق في الانبوب. وفي حالة حمض الكبريت (VI) لاحظ فيما اذا حصل انطلاق للهيدروجين. تؤدي هذه التجربة إلى تعيين موضع الزنك في سلسلة الازاحة.

3 ـ كرر التجربة السابقة بالنسبة للنحاس. أي خذ سبعة أنابيب نظيفة يحوي كل منها أحد المحاليل السابقة، والق قطعة نحاس صغيرة في كل أنبوب. لاحظ هنا أيضا ماذا يترسب على سطح قطعة النحاس.

كرر العمل ذاته بالنسبة لمعادن الرصاص والحديد والمغنيزيوم. لاحظ أن الرصاص ينحل في محلول حمض الكبريت(VI)، ولكن ذلك يحصل ببطء بسبب تكون طبقة غير منحلة من كبريتات الرصاص تمنع استمرار التفاعل.

4 ـ رتب نتائج العمل في جدول كالتالي تبين منه الأيونات التي ازاحها معدن معين من محلولها.

المعدن	المحلـــــــــــــول						
	$Cu(NO_3)_2$	$Fe\,SO_4$	$Pb\,(NO_3)_2$	$Mg\,Cl_2$	$Hg\,Cl_2$	$Zn\,(NO_3)_2$	$H_2\,SO_4$
النحاس	—						
الحديد		—					
الرصاص			—				
المغنيزيوم				—			
الزنك						—	

5 ـ من النتائج التي حصلت عليها رتب عناصر : النحاس والهيدروجين والحديد والرصاص والمغنيزيوم والزئبق والزنك وفق ميلها للتخلي عن الالكترونات (قوتها المختزلة). ضع في رأس القائمة المعدن الذي يتخلى عن الكتروناته بسهولة أكثر من غيره، وهكذا.... بحيث يكون في أسفل القائمة المعدن الذي يتخلى عن الكتروناته بصعوبة. قارن النتائج مع جدول مكونات الاختزال.

القسم الثاني :

6 ـ خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في الأول منها 3 مل من محلول غاز الكلور في الماء، وفي الثاني 3 مل من محلول البروم في الماء، وفي الثالث 3 مل من محلول اليود في الماء الحاوي على قليل من الايتانول (لأن اليود قليل الانحلال في الماء الصافي). أضف الآن حوالي 1 مل من رباعي كلوريد الكربون $C\,Cl_4$ وخض محتويات كل أنبوب على حده ولاحظ لون طبقة رباعي كلوريد الكربون الذي يحل هذه الهالوجينات. تفيد هذه التجربة في تمييز ألوان الهالوجينات المحلولة في $C\,Cl_4$ عن بعضها.

7 ـ ضع حوالي 3 مل مں محلول $Na\,Br$ بتركيز 0,1M في أنبوب اختبار، و3 مل أخرى من محلول $Na\,I$ تركيزه 0,1M في أنبوب ثان. أضف إلى كل منهما 1 مل من $C\,Cl_4$ و 1 مل من محلول طازج من Cl_2 في الماء. أغلق كل أنبوب بسدادة وخضه جدا لحوالي ربع دقيقة. لاحظ لون طبقة $C\,Cl_4$ وقارنه مع ما وجدت في التجربة السابقة. هل استطاع الكلور ازاحة البروم واليود من محلولها ؟

8 ـ كرر التجربة 7 بكل تفصيلاتها ولكن باضافة محلول Na Cl في الأنبوب الأول ومحلول Na I في الثاني ثم اضافة ماء البروم إلى كل منهما بدلا من ماء الكلور. ما هو الهالوجين الذي استطاع البروم ازاحته من محلوله؟

9 ـ كرر التجربة 7 بكل تفصيلاتها مرة أخرى ولكن باضافة محلول Na Cl إلى الأنبوب الأول ومحلول Na Br إلى الأنبوب الثاني ثم اضافة محلول اليود إلى كل منهما. ما هو لون طبقة $C\ Cl_4$ في كل من الانبوبين ؟

الاسئلــــــة :

1 ـ أي معدن من المعادن التي درستها في هذه التجربة هو الأقوى كمختزل ؟

2 ـ أي الهالوجينات من بين التي درستها في هذه التجربة هو الأقوى كمؤكسد ؟

3 ـ لماذا لا ينحل النحاس في محلول حمض الهيدروكلوريد H Cl ؟

4 ـ لماذا يتصف أوكسيد الزئبق بعدم الثبات تجاه الحرارة بينما لا يتفكك أوكسيد الزنك الا بتسخينه إلى درجة حرارة عالية ؟

5 ـ هل ثمة هالوجين آخر يفوق كمؤكسد كل الهالوجينات التي درستها في هذه التجربة ؟

التجربة الثامنة

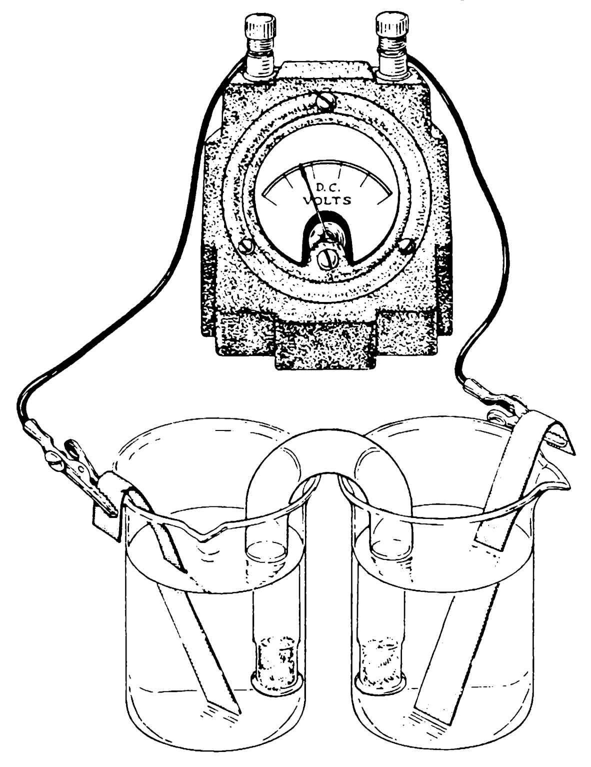
الخلايا الكهركيميائية

لقد تبين من التجربة السابعة أن ثمة تفاعلا تلقائيا يحصل عندما يوضع معدن الزنك في محلول ملح آخر أقل فاعلية منه، كالنحاس مثلا. يمكن اجراء هذا التفاعل، بصورة تلقائية أيضا، دون الحاجة إلى تماس المواد المتفاعلة مع بعضها، بل بواسطة سلك تنتقل عبره الالكترونات من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة. وفي هذه الحالة يمكن اعتبار التفاعل مؤلفا من نصفين :

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

$$2e^- + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Cu_{(s)}$$

وفي الواقع فان كلا من النصفين يمكن أن يجرى في كأس خاص به، ويصل بين الكأسين جسر ملحي يحوي محلول مادة الكتروليتية مثل $NH_4\ NO_3$، كما يتبين من الشكل المرفق.



الخلية
الكهركيميائية

العمل المخبري :

1 ـ خلية الزنك ـ نحاس :

ضع في الكأس الأول، حتى نصفه تقريبا، محلول 0,5 M نيترات النحاس واغمس فيه شريطا من النحاس كما في الشكل. صل هذا المسرى النحاسي بالمأخذ الموجب لمقياس الفولط. ضع بعد ذلك محلول 0,5 M من نيترات الزنك في الكأس الثاني واغمس فيه شريطا من الزنك. صل مسرى الزنك إلى المأخذ السالب من مقياس الفولط ولاحظ عدم تحرك ابرة مقياس الفولط لأن الدارة الكهربائية غير مكتملة. وفي الواقع فانه يلزم وصل الكأسين كهربائيا عن

طريق جسر ملحي يحضر بملء انبوب زجاجي له شكل U بمحلول نيترات الامونيوم 3 M. توضع في نهاية كل فتحة من فتحتي الأنبوب سدادة من الصوف الزجاجي أو القطن تمنع انسكاب محلول نيترات الأمونيوم في الكأسين، عند وضع الأنبوب بينهما. بعد توصيل الخلية كما في الشكل يسجل كمون الخلية كما يعطيه مقياس الفولط.

2 ـ خلية الفضة ـ نحاس

تفرغ محتويات كأس نيترات الزنك المستعمل في التجربة السابقة، وينظف الكأس تماما ثم يملأ حتى نصفه بمحلول نيترات الفضة O,5M ويغمس فيه شريط من الفضة. أما كأس نصف تفاعل النحاس المستعمل في التجربة السابقة فيبقى على حاله. توصل الدارة بالجسر الملحي كما في السابق وتسجل قراءة مقياس الفولط. أي المسريين يجب وصله بالمأخذ السالب لمقياس الفولط في هذه الحالة ؟

3 ـ تأثير التركيز على كمون الخلية

أعد تركيب خلية التجربة الأولى وقس كمون الخلية مرة ثانية. أضف الآن، مع التحريك، حوالي 100 مل من كبريتيد الصوديوم Na_2S بتركيز 2M إلى كأس نصف خلية النحاس. لاحظ قراءة مقياس الفولط وقارنها مع قراءته قبل الاضافة. لماذا تغيرت القراءة ؟

الاسئلـــــــة :

1 ـ هل يمكن أن تعمل الخلية بدون جسر ملحي ؟ علل

2 ـ ما هو التفاعل التلقائي الحاصل في خلية التجربة الأولى ؟ احسب الكمون النظري للخلية الناتجة مستعينا بجدول كمونات الاختزال وقارنه مع الكمون الفعلي الذي يشير إليه مقياس الفولط. ما هو سبب (أو أسباب) الفرق بين الكمونين النظري والفعلي ؟

3 ـ لماذا اختلف اتجاه التيار في خلية التجربة الثانية عنه في خلية التجربة الأولى ؟

اكتب معادلة التفاعل وبيِّن أي المسريين هو الكاثود وأيهما هو الآنود.

4 ـ ماذا حصل عند اضافة محلول Na_2S إلى نصف تفاعل النحاس في التجربة الثالثة ؟ هل ازداد كمون الخلية أم نقص ؟ علل باستخدام معادلة نرنست ؟

5 ـ لدينا خلية نصفها الأول : $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$

ونصفها الثاني : $Br_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Br^-_{(aq)}$

احسب الكمون النظري لهذه الخلية مستعينا بجدول كمونات الاختزال وبيِّن أي المسريين هو الكاثود. ما هو المسرى الذي يجب أن يغمس في نصف الخلية الثاني كي تكتمل الدارة ؟ من المعروف أن التفاعل بين الزنك والبروم ناشر للحرارة، هل يزداد كمون الخلية أم ينقص اذا سخنت الخلية بكل محتوياتها ؟

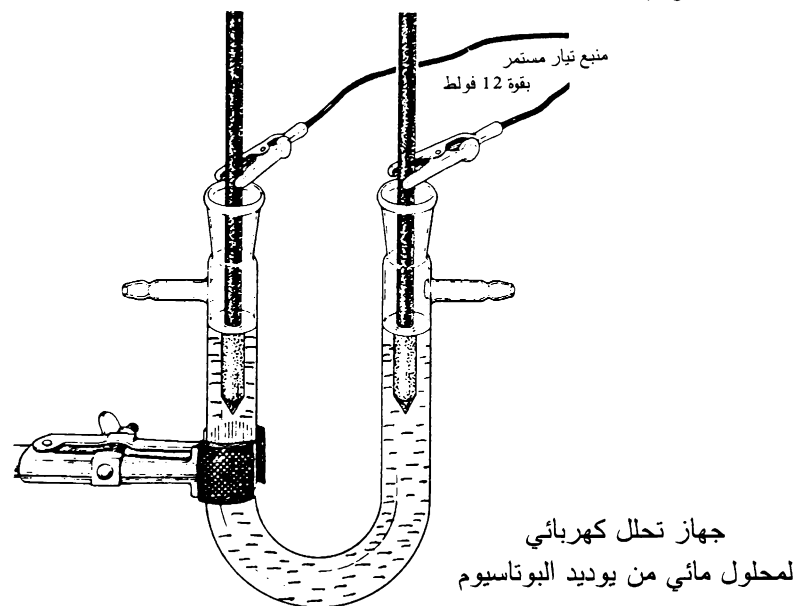
التجربة التاسعة

التحلل الكهربائي لمحلول مائي من يوديد البوتاسيوم

عندما يتحلل الماء كهربائيا تحدث أكسدة عند الآنود مؤدية إلى تحرر الاوكسجين، بينما يحدث اختزال عند الكاثود محررا الهيدروجين. أما تحلل محلول مائي من ملح ما فانه يمكن أن يؤدي إلى أكسدة أو اختزال بعض الأيونات الناتجة عن الملح، اذا كانت هذه الأيونات أسهل أكسدة أو اختزالا من الماء. في هذه التجربة سنقوم باجراء عملية تحلل كهربائي لمحلول مائي من يوديد البوتاسيوم، ثم نعين هوية نواتج عملية التحلل المتحررة على المساري.

العمل المخبري :

1 ـ ركب جهاز تحلل كهربائي كالذي يبينه الشكل المرافق. يبلغ ارتفاع الأنبوب المستعمل، الذي له شكل U، حوالي 15 سم. أما المسريان المستعملان فهما قضيبان من الغرافيت.



جهاز تحلل كهربائي
لمحلول مائي من يوديد البوتاسيوم

اذا لم يكن الانبوب مجهزا بالفتحتين الجانبيتين المبينتين في الشكل فيجب استعمال قطعتي فلين يثبت فيهما المسريان وتحويان ثقوبا تسمح بانطلاق الغازات المتحررة على المسريين خارج الانبوب. أما مصدر التيار الكهربائي المستمر اللازم لعملية التحلل هذه فيجب أن يكون كمونه حوالي 12 فولط.

2 ـ اضف من محلول 0,5 M يوديد البوتاسيوم ما يكفي بحيث يمتلئ الانبوب حتى 2 سم تحت فتحتيه

3 ـ صل المسريين بالمنبع الكهربائي ودع عملية التحلل الكهربائي تجري لمدة خمس عشرة دقيقة تقريبا.

4 ـ لاحظ ما يحصل عند الآنود، حيث تجري عملية الاكسدة، وانتبه إلى أي تغير لوني قد يحصل عند هذا المسرى. لاحظ أيضا ما يجرى عند الكاثود، حيث تجري عملية الاختزال.

5 ـ لاحظ مدى انتشار اللون ابني من الطرف الآنودي للانبوب باتجاه الطرف الكاثودي منه.

6 ـ اقطع الدارة الكهربائية وانزع المساري من مكانها ولاحظ رائحة آنود الغرافيت.

7 ـ استعمل قطارة طبية لسحب حوالي 2 مل من محلول الطرف الكاثودي. اضف إلى المحلول الذي سحبته نقطة أو نقطتين من محلول الفينول فثالين ولاحظ أي تلون قد يحصل نتيجة لذلك. أضف بعد ذلك عدة ميليلترات من محلول $Fe\,Cl_3$ ولاحظ ماذا يحصل ؟

8 ـ استعمل القطارة الطبية، بعد تنظيفها، لسحب 2 مل من السائل البني الغامق المتكون حول الآنود وضعها في أنبوب اختبار صغير. اضف إلى هذا الانبوب بعد ذلك حوالي 1 مل من CCl_4. أغلق الانبوب بسدادة وخض محتوياته جيدا لعدة ثوان. دع طبقة رباعي كلوريد الكربون تتوضع في أسفل الأنبوب ولاحظ لونها وكذلك لون الطبقة التي تعلوها.

الأسئلـــــــة :

1 ـ يتحرر اليود بالطبع عند الآنود، ليكون مع أيون اليوديد الباقي في المحلول الأيون المعقد I_3^-، أما عند الكاثود فيختزل الماء مطلقا الهيدروجين. اكتب معادلة نصف التفاعل الحاصل على الآنود، وكذلك معادلة نصف التفاعل الحاصل على الكاثود ؟

اكتب بعد ذلك معادلة التفاعل الكلي الحاصل ؟

2 ـ علل، اعتمادا على جدول كمونات الاختزال، لماذا تحرر اليود وليس الأوكسجين عند الآنود ؟

3 ـ هل المحلول الناتج عند الكاثود، بعد عملية التحلل، حمضي أم قاعدي ؟

4 ـ اكتب معادلة التفاعل الحاصل عند اضافة محلول $Fe\,Cl_3$ إلى العينة المأخوذة من الطرف الكاثودي للانبوب ؟

5 ـ عندما يتفاعل اليود مع محلول قاعدي تجري له عملية أكسدة واختزال ذاتية ينتج عنها ايون I^- وكذلك ايون IO_3^-. وهذان الايونان عديما اللون. علل تبعا لذلك التمايز اللوني الواضح الملاحظ في قعر الانبوب حيث يحصل التمارس بين نواتج الأكسدة والاختزال. اكتب معادلة التفاعل الحاصل عند منطقة التماس.

6 ـ بافتراض أن الطاقة الكهربائية المارة في الدارة صرفت كاملا على تحرير اليود عند الآنود واطلاق الهيدروجين عند الكاثود. ما هو وزن اليود المتحرر وحجم الهيدروجين المنطلق اذا كانت فترة التجربة 15 دقيقة تماما، وكانت شدة التيار 0،5 أمبير ؟

التجربة العاشرة

معايرة الحموض والقواعد

1 ـ الهدف من التجربة

سنقوم في هذه التجربة بالاطلاع على مبادىء التحليل الحجمي من خلال اجراء بعض المعايرات الحجمية البسيطة من نوع تعديل الحمض بالقاعدة. ففي القسم الاول من التجربة سنعين محتوى محلول منظف من NH_3، وكذلك محتوى خل عادي من حمض الاستيك. وفي القسم الثاني سنعاير مزيجا من كربونات وثاني كربونات (بيكربونات) الصوديوم لتعيين نسبتهما في المزيج.

تباع عادة في أغلب البقاليات أو الصيدليات محاليل منظفة تحوي NH_3 ويطلق عليها أسماء تجارية مختلفة منها أكوا أمونيا مثلا Aqua ammonia. أما الخل فمادة حمضية معروفة الاستعمال. يقوم فعل هذين المحلولين على مقدار ما يحويانه من المادة الفعالة. ولذلك سنحاول معرفة تركيز هذه المادة الفعالة في كل منهما.

أما Na_2CO_3 فيشوبها أحيانا $NaHCO_3$. لذلك سنعين في القسم الثاني من التجربة محتوى مزيج من هاتين المادتين.

2 ـ المواد والأدوات الضرورية

سحاحة، ماصة، اسطوانة مدرجة، أكوا أمونيا أو أي منظف آخر حاو للنشادر. خل، 0,1N HCl; 0,1 N NaOH، عينة من مزيج Na_2CO_3 و $NaHCO_3$، مشعر أحمر الميثيل، مشعر فينول فثالين، مشعر برتقالي الميثيل.

3 ـ العمل المخبري

أ ـ بما أن محلول أكوا أمونيا محلول مركز نسبيا لذلك يؤخذ 10 مل من محلول هذه المادة بواسطة اسطوانة مدرجة (لا تستعمل الماصة) وتمدد إلى 100 مل بالماء المقطر في كأس صغير. خذ الآن بالماصة 10 مل من هذا المحلول الممدد وضعها في أرلينة نظيفة وعايرها بحمض 0,1N HCl مستعملا أحمر الميثيل كمشعر. كرر المعايرة إلى أن تحصل على نتائج متقاربة بالنسبة لحجم الحمض المستعمل. استنتج تركيز NH_3 في المحلول الأصلي.

ب ـ اغسل السحاحة والماصة والاسطوانة المدرجة والأرلينة والكأس غسلا جيدا قبل أن تأخذ 10 مل من عينة الخل التي ستخضع للفحص وتمددها بالماء المقطر حتى يصبح حجمها 100 مل. والآن خذ بالماصة 10 مل من هذا المحلول في ارلينة وعايرها بواسطة 0,1N NaOH . كرر المعايرة عدة مرات حتى تحصل على نتائج متقاربة جدا

بالنسبة لحجم القاعدة المستعملة. استعمل مشعر الفينول فثالين في هذه المعايرة. استنتج بالحساب تركيز حمض الاستيك في الخل الأصلي.

ج ـ زن كمية تقارب الغرام من عينة الكربونات وثاني الكربونات بواسطة ميزان تحليلي حساس، وذلك حتى العدد الثاني بعد الفاصلة. حل هذه العينة الموزونة بالماء في قارورة حجمية سعتها 100 مل واكمل الحجم بالماء بعد تمام الانحلال. امزج جيدا وخذ بواسطة الماصة 25 مل من هذا المحلول في ارلينة سعة 250 مل وأضف إليها ثلاث قطرات من مشعر الفينول فثالين وعاير بحمض 0,1N HCl حتى زوال اللون الوردي. سجل حجم الحمض المستعمل واضف بعد ذلك قطرتين من برتقالي الميثيل من السحاحة ذاتها حتى نقطة ظهور اللون الوردي. سجل حجم الحمض الذي احتجته للوصول إلى ذلك. كرر عملية المعايرة مرة ثانية وثالثة... حتى تحصل على نتائج متقاربة لقراءتي السحاحة الأولى والثانية.

4 ـ الحسابـــــات

بالنسبة للتجربتين (أ) و(ب) تجرى الحسابات بسهولة بالاعتماد على العلاقة المعروفة :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

وبعد أن يتم حساب تركيز NH_3 في العينة المعايرة وفق العلاقة السابقة يجب الانتباه إلى أن تركيز NH_3 في المحلول الأصلي هو عشرة أضعاف التركيز المحسوب. ذلك أنه جرى تمديد المحلول الأصلي عشر مرات قبل المعايرة. ويقال نفس الشيء عن تركيز حمض الاستيك في الخل.

أما في التجربة (ج) فلنفترض أن V_A كان حجم الحمض اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى (راجع الفقرة 5 ـ 15) :

$$Na_2 CO_3 + H Cl \longrightarrow Na H CO_3 + Na Cl$$

وان V_B كان حجم الحمض اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية (ليس بدءا من صفر السحاحة ولكن بدءا من نهاية المعايرة الأولى).

$$Na H CO_3 + H Cl \longrightarrow Na Cl + CO_2 + H_2 O$$

ففي هذه الحالة سيكون V_B أكبر من V_A اذا كان المزيج يحوي $Na H CO_3$ إلى $Na_2 CO_3$، لأن V_B سيعدل $Na H CO_3$ التي نشأت عن المعايرة الأولى (والتي تحتاج إلى حجم من الحمض قدره N_A) وكذلك $Na H CO_3$ الموجودة أصلا في العينة. لتوضيح ذلك لنفترض أن $V_A = 8,5$ مل وأن $V_B = 10$ مل. ففي هذه الحالة تكون القراءة النهائية للسحاحة 18،5 مل من الحمض الذي عدل كل قلوية العينة المفحوصة. ويكون 17 مل من الحمض قد استعملت لتعديل $Na_2 CO_3$ تماما، و1،5 مل من الحمض قد استعملت لتعديل $Na H CO_3$ الموجودة أصلا في العينة.

5 ـ الأسئلـــــة :

أ ـ لماذا استعمل أحمر الميثيل كمشعر في معايرة الأكوا أمونيا بينما استعمل الفينول فثالين كمشعر في معايرة الخل ؟

ب ـ اذا افترضنا ان النسبة المئوية للنشادر NH_3 في الأكوا أمونيا هي 45 % وأن كثافته 0،95 غ/مل فما هي نظامية هذا المحلول المنظف بالنسبة للنشادر ؟

ج ـ أخذت عينة من خل تجاري قدرها 10 مل ومددت بالماء إلى 100 مل. وعندما جرت معايرة 15 مل من المحلول الممدد الناتج بواسطة 0,1N NaOH احتاج التعديل 22،5 مل من المادة القلوية. افترض أن كثافة المحلول الأصلي 1 غ/مل واحسب النسبة المئوية الوزنية لحمض الاستيك في الخل الأصلي.

د ـ وزنت عينة من مزيج Na_2CO_3 مع $NaHCO_3$ فلبغت 1،164 غ. حلت هذه العينة بقليل من الماء في أرلينة وجرت معايرتها بواسطة 1N HCl وقد احتاج الوصول إلى نقطة اختفاء لون الفينول فثالين 10 مل تماما من الحمض. وبمتابعة المعايرة احتاج تحول برتقالي الميثيل إلى الاحمر حجما من الحمض قدره 11 مل تماما. أحسب الكسر المولي لكل من المادتين في المزيج وكذلك النسبة المئوية الوزنية لكربونات الصوديوم في العينة.

التجربة الحادية عشرة

تعيين عُسْر المـاء

1 ـ المناقشـــــة :

ذكرنا عند الحديث عن المعايرة التعقيدية (انظر الفقرة 5 ـ 19) أن مادة EDTA ذات امكانات ضخمة في مجال معايرة الايونات المعدنية التي يزيد عدد اكسدتها عن 1+. وأن من هذه الامكانات قياس عسر الماء الكلية أي تعيين محتواه من أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+}. تطلق على ملح EDTA الصوديومي عدة أسماء تجارية أهمها فرسين Versene وكومبلكسون Complexone وغيرها. فايون الفرسين يتفاعل مع Ca^{2+} وفق المعادلة :

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CaY^{2-} + 2H^+$$

حيث تمثل Y^{4-} أيون EDTA الرباعي. والمشعر المستعمل في مثل هذه المعايرات هو الحمض العضوي الثلاثي الضعيف ايريوكروم بلاك تي H_3Z. ويستند عمل هذا المشعر على التفاعل التالي الذي يحصل عند نقطة النهاية :

$$H_2Y^{2-} + MgZ^- \longrightarrow MgY^{2-} + HZ^{2-} + H^+$$

أحمر قرمزي   أزرق

فالمشعر المضاف في بداية التفاعل على شكل صلب يكون مع أيون المغنزيوم معقدا يُضفي على المحلول لونا أحمر قرمزيا. وبما أن H_2Y^{2-} تكون مع Mg^{2+} من معقد المشعر فانها، بعد أن تأتي على كل Ca^{2+} في المحلول، تستولي على Mg^{2+} من المشعر فينقلب إلى HZ^{2-} الأزرق اللون. هذه التفاعلات حساسة جدا لـ pH المحلول وقد وجد أن pH المناسبة لقياس عسر الماء هي حوالي 10. ويأتي ذلك باستخدام محلول يحوي مزيجا من NH_3 و NH_4^+.

2 ـ حساب العســــر

لا يتجاوز تركيز الأملاح المنحلة عادة في الماء 0،01 نظامي ولذلك يستعمل سلم آخر مناسب للتعابير عن العسر. وبما أن نظامية المحلول تعبر عن عدد المكافآت في الليتر لذلك تستعمل وحدات الميلي مكافيء/ليتر Milliequivalents/L. وهكذا فمحلول 0.01 نظامي هو 10 ميلي مكافيء في اللتر : 10 m eq/L ويمكن أيضا استعمال وحدة PPm أو عدد الأجزاء بالمليون. فالماء الذي عياره 1 ميلي مكافيء يحوي $\frac{50}{1000}$ غ من كربونات الكالسيوم في اللتر وذلك اذا استعملت هذه المادة للتعبير عن العسر الكلي للماء (وزنها الجزئي 100 تقريبا). أي أنه يوجد 50 مغ من $CaCO_3$ في 1000 غ ماء بالتقريب، أي 50 PP m. وهنالك أيضا الوحدة الفرنسية للعسر، فعندما يوجد 10^{-4}مول من أيونات. Ca^{2+} في اللتر نقول أن درجة عسره 1. ويمكن تبعا لذلك البرهان على أنه اذا عايرنا 100 مل من الماء بمحلول

الفرسين 0.01 مول/لتر فان عدد الميليلترات اللازمة من هذا المحلول للمعايرة يساوي درجة عسر الماء في السلم الفرنسي. والماء الشروب هو ما لم تتجاوز درجة عسره 25 درجة فرنسية.

3 ـ المواد والأدوات الضرورية

فرسين $Na_2 H_2 Y$، مشعر اريوكروم بلاك تي محضر بمزج 0.05 غ من المشعر مع 10 غ من كلوريد الصوديوم المسحوق، محلول واق من NH_3 و NH_4^+ ذي $pH = 10$، سحاحة، اسطوانة مدرجة، كأس أو ارلينة حجم 250 مل.

4 ـ العمل المخبري

حضر محلولا معياريا من الفرسين بالطريقة المباشرة. زن بدقة 3،73 غراما من هذه المادة النقية وحلها في لتر من الماء المقطر. يمكن التأكد من معيارية هذا المحلول بمعايرته بواسطة محلول 0,01M من Mg^{2+}. خذ 100 مل من الماء المراد قياس عسره في ارلينة نظيفة وأضف إليها 5 مل من المحلول الواقي وكمية ضئيلة من مزيج المشعر مع Na Cl. يتلون المحلول بلون زهري محمر هو لون معقد المشعر مع المغنزيوم.

عاير بواسطة محلول الفرسين 0,01M حتى ينقلب اللون إلى الأزرق.

5 ـ اسئلة وتمارين

أ ـ لماذا لا يستعمل EDTA ذاته في المعايرات بل يستعمل ملحه الصوديومي ؟

ب ـ لماذا لا يجب أن تجري المعايرة في وسط حمضي قوي ؟

ج ـ برهن أنه اذا استعملت 100 مل من الماء لقياس العسر وعايرناها بمحلول 0,01 M من الفرسين فان عدد الميليلترات المستعملة من هذا المحلول تعبر عن عسر الماء وفق السلم الفرنسي ؟

د ـ اذا احتجنا لمعايرة 50 مل من ماء بئر حجما من الفرسين 0,01 M قدره 21 مل فما هي درجة عسر ماء البئر الكلية وفق السلم الفرنسي.

كم ميليغراما من Ca^{2+} يوجد في لتر من ماء هذه البئر ؟ هل يعتبر ماء البئر هذا شروبا ؟

ملحقات الكتاب

1 ـ أهم االحموض والقواعد المستعلمة في المختبر : الملحق (I)
2 ـ ألوان بعض المشعرات ومجالات pH لها : الملحق (II)
3 ـ ثوابت التوازن : الملحق (III)
4 ـ كمونات الاختزال المعيارية : الملحق (IV)
5 ـ النظام الدولي للوحدات : الملحق (V)
6 ـ جدول بأهم الثوابت الفيزيائية : الملحق (VI)
7 ـ أجوبة بعض أسئلة الكتاب
8 ـ تبث بمراجع الكتاب
9 ـ الجدول الدوري للعناصر

الملحـــــق (ا)

جدول بالتركيز التقريبي وأهم الحموض والقواعد المستعملة في المختبر وكثافاتها.

الكاشـــــف	الصيغة	التركيز المولي التقريبي	الكثافة غ / مل	النسبة المئوية الوزنية
حمض الاستيك المركز	$H C_2 H_3 O_2$	17 M	1،05	99،5
حمض الاستيك الممدد		3 – 6 M		
حمض الهيدروكلوريك المركز	H Cl	12 M	1،18	36
حمض الهيدروكلوريك الممدد		3 – 6 M		
حمض النيتروجين (V) المركز	$H N O_3$	16 M	1،42	72
حمض النيتروجين (V) الممدد		3 – 6 M		
حمض الكبريت (VI) المركز	$H_2 SO_4$	18 M	1،84	96
حمض الكبريت (VI) الممدد		3 M		
محلول NH_3 المركز	NH_3	15 M	0،90	58
محلول NH_3 المدد		3 – 6 M		
هيدروكسيد الصوديوم الممدد	Na OH	3 – 6 M		

الملحق II

ألوان بعض المشعرات ومجالات pH لها

اسم المشعر	مجال pH	تغير اللون	المحل المناسب
بنفسجي الميثيل	0,2 — 3,0	أصفر ـ بنفسجي	الماء
أزرق الثيمول	1,2 — 2,8	أحمر ـ أصفر	ماء + Na OH
بنزوبوربورين ـ 4B	1,2 — 4	بنفسجي ـ أحمر	كحول % 20
برتقالي الميثيل	3,1 — 4,4	أحمر ـ أصفر برتقالي	الماء
أزرق البروموفينول	3,0 — 4,6	أصفر ـ أزرق بنفسجي	ماء + Na OH
أحمر كونغو	3,0 — 5O	أزرق ـ أحمر	كحول % 70
أخضر البروموكريزول	3,8 — 5,4	أصفر ـ أزرق	ماء + Na OH
أحمر الميثيل	4,4 — 6,2	أحمر ـ أصفر	ماء + Na OH
أحمر الكلوروفينول	4,8 — 6,8	أصفر ـ أحمر	ماء + Na OH
قرمزي البروموكريزول	5,2 — 6,8	أصفر ـ قرمزي	ماء + Na OH
عباد الشمس	4,5 — 8,3	أحمر ـ أزرق	الماء
أزرق البرومو ثيمول	6,0 — 7,6	أصفر ـ أزرق	ماء + Na OH
أحمر الفينول	6,8 — 8,2	أصفر ـ أحمر	ماء + Na OH
أزرق الثيمول	8,0 — 9,6	أصفر ـ أزرق	ماء + Na HO
فنول فثالين	8,3 — 10,O	عديم اللون ـ احمر	كحول % 70
تيمول فثالين	9,3 — 10,5	أصفر ـ أزرق	كحول % 70
أصفر اليزارين R	10,0 — 12,O	أصفر ـ أحمر	كحول % 95
انديغوكارمين	11,4 — 13,O	أزرق ـ أصفر	كحول % 50
ثلاثي نيتروبنزن	12,0 — 14,O	عديم اللون ـ برتقالي	كحول % 70

الملحق III

ثوابت التوازن

أ ـ ثوابت تأين بعض الحموض

المادة	التفاعل	ثابت التوازن
حمض الأستيك	$HC_2H_3O_2 + H_2O = H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	1.8×10^{-5}
أيون الالمنيوم	$Al^{3+} + 2\,H_2O = Al(OH)^{2+} + H_3O^+$	1.4×10^{-5}
اورتو حمض الزرنيخ(V)	$H_3AsO_4 + H_2O = H_3O^+ + H_2AsO_4^-$	5.6×10^{-3}
	$H_2AsO_4^- + H_2O = H_3O^+ + HAsO_4^{2-}$	1.7×10^{-7}
	$HAsO_4^{2-} + H_2O = H_3O^+ + AsO_4^{3-}$	3.0×10^{-12}
حمض البنزويك	$HC_7H_5O_2 + H_2O = H_3O^+ + C_7H_5O_2^-$	6.3×10^{-5}
اورتو حمض البور (V)	$H_3BO_3 + H_2O = H_3O^+ + H_2BO_3^-$	5.8×10^{-10}
حمض البروم (I)	$HBrO + H_2O = H_3O^+ + BrO^-$	2.0×10^{-9}
حمض الكربون	$H_2CO_3 + H_2O = H_3O^+ + HCO_3^-$	4.2×10^{-7}
	$HCO_3^- + H_2O = H_3O^+ + CO_3^{2-}$	4.8×10^{-11}
حمض الكلور (I)	$HClO + H_2O = H_3O^+ + ClO^-$	3.2×10^{-8}
حمض الكلور (III)	$HClO_2 + H_2O = H_3O^+ + ClO_2^-$	1.1×10^{-2}
حمض أحادي كلور الأستيك	$HC_2H_2ClO_2 + H_2O = H_3O^+ + C_2H_2ClO_2^-$	1.4×10^{-3}
حمض ثنائي كلور الأستيك	$HC_2HCl_2O_2 + H_2O = H_3O^+ + C_2HCl_2O_2^-$	5.5×10^{-2}
حمض ثلاثي كلور الأستيك	$HC_2Cl_3O_2 + H_2O = H_3O^+ + C_2Cl_3O_2^-$	2×10^{-1}
إيون الكروم III	$Cr^{3+} + 2\,H_2O = Cr(OH)^{2+} + H_3O^+$	1×10^{-4}
حمض الكروم (VI)	$H_2CrO_4 + H_2O = H_3O^+ + HCrO_4^-$	1.8×10^{-1}
	$HCrO_4^- + H_2O = H_3O^+ + CrO_4^{2-}$	3.2×10^{-7}
حمض السيتريك	$H_3C_6H_5O_7 + H_2O = H_3O^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	8.4×10^{-4}
	$H_2C_6H_5O_7^- + H_2O = H_3O^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	1.8×10^{-5}
	$HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O = H_3O^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	4.0×10^{-6}
حمض الهيدروسيانيك	$HCN + H_2O = H_3O^+ + CN^-$	4.0×10^{-10}
حمض الهيدروفلوريك	$HF + H_2O = H_3O^+ + F^-$	6.7×10^{-4}
حمض الفورميك	$HCHO_2 + H_2O = H_3O^+ + CHO_2^-$	1.8×10^{-4}
غلايسين ، غليسين	$^+NH_3CH_2CO_2^- + H_2O = H_3O^+ + NH_2CH_2CO_2^-$	1.7×10^{-10}
ايون الحديد(III)	$Fe^{3+} + 2\,H_2O = Fe(OH)^{2+} + H_3O^+$	4.0×10^{-3}
حمض النيتروجين(III)	$HNO_2 + H_2O = H_3O^+ + NO_2^-$	4.5×10^{-4}
حمض الاوكزاليك	$H_2C_2O_4 + H_2O = H_3O^+ + HC_2O_4^-$	3.8×10^{-2}
	$HC_2O_4^- + H_2O = H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	5.0×10^{-5}
فوق أوكسيد الهيدروجين	$H_2O_2 + H_2O = H_3O^+ + HO_2^-$	2.4×10^{-12}
أورتو حمض الفوسفور	$H_3PO_4 + H_2O = H_3O^+ + H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}
	$H_2PO_4^- + H_2O = H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	6.2×10^{-8}
	$HPO_4^{2-} + H_2O = H_3O^+ + PO_4^{3-}$	4.8×10^{-13}
حمض البروبيونيك	$HC_3H_5O_2 + H_2O = H_3O^+ + C_3H_5O_2^-$	1.3×10^{-5}
حمض الهيدروكبريتيك	$H_2S + H_2O = H_3O^+ + HS^-$	1.1×10^{-7}
	$HS^- + H_2O = H_3O^+ + S^{2-}$	1.0×10^{-14}
حمض الكبريت(IV)	$H_2SO_3 + H_2O = H_3O^+ + HSO_3^-$	1.3×10^{-2}
	$HSO_3^- + H_2O = H_3O^+ + SO_3^{2-}$	5.6×10^{-8}
	$HSO_4^- + H_2O = H_3O^+ + SO_4^{2-}$	1.3×10^{-2}
حمض الترتريك	$H_2C_4H_4O_6 + H_2O = H_3O^+ + HC_4H_4O_6^-$	1.1×10^{-3}
	$HC_4H_4O_6^- + H_2O = H_3O^+ + C_4H_4O_6^{2-}$	6.9×10^{-5}
ماء	$2\,H_2O = H_3O^+ + OH^-$	1.0×10^{-14}
	$Zn^{2+} + 2\,H_2O = Zn(OH)^+ + H_3O^+$	2.5×10^{-10}

ب ـ ثوابت تأين بعض القواعد

المادة	التفاعل	ثابت التوازن
نشادر	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}
أنيلين	$C_6H_5NH_2 + H_2O = C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	4.6×10^{-10}
ثلاثي إيثانول الأمين	$(C_2H_4OH)_3N + H_2O = (C_2H_4OH)_3NH^+ + OH^-$	5.9×10^{-7}
إثيل الأمين	$C_2H_5NH_2 + H_2O = C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	5.6×10^{-4}
ثنائي اتيل الأمين	$(C_2H_5)_2NH + H_2O = (C_2H_5)NH_2^+ + OH^-$	1.3×10^{-3}
غلايسين ، غليين	$^+NH_3CH_2CO_2^- + H_2O = {}^+NH_3CH_2CO_2H + OH^-$	2.2×10^{-12}
غوانيدين	$(NH_2)_2CNH + H_2O = C(NH_2)_3^+ + OH^-$	3.0×10^{-1}
هيدرازين	$NH_2NH_2 + H_2O = NH_2NH_3^+ + OH^-$	3×10^{-6}
ميثيل الأمين	$CH_3NH_2 + H_2O = CH_3NH_3^+ + OH^-$	5×10^{-4}
ثنائي ميثيل الأمين	$(CH_3)_2NH + H_2O = (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	5.2×10^{-4}
ثلاثي ميثيل الأمين	$(CH_3)_3N + H_2O = (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	6.3×10^{-5}
بيريدين	$C_5H_5N + H_2O = C_5H_5NH^+ + OH^-$	2.0×10^{-9}
ماء	$2\,H_2O = H_3O^+ + OH^-$	1.0×10^{-14}

ج ـ ثوابت تشكل بعض المعقدات

$[AlF_6]^{3-}$	$Al^{3+} + 6\,F^- = [AlF_6]^{3-}$	6.7×10^{19}
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$Cd^{2+} + 4\,NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+}$	4.0×10^{6}
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4\,CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-}$	7.1×10^{18}
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$Co^{2+} + 6\,NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+}$	8.3×10^{4}
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} + 6\,NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+}$	4.5×10^{33}
$[Cu(CN)_2]^-$	$Cu^+ + 2\,CN^- = [Cu(CN)_2]^-$	1×10^{16}
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	$Cu^+ + 3\,CN^- = [Cu(CN)_3]^{2-}$	2×10^{27}
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$Cu^+ + 4\,CN^- = [Cu(CN)_4]^{3-}$	5×10^{28}
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2.1×10^{14}
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6\,CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6\,CN^- = [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$Fe^{3+} + 3\,C_2O_4^{2-} = [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	1.7×10^{20}
$[Fe(NCS)]^{2+}$	$Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(NCS)]^{2+}$	1.1×10^{3}
$[PbCl_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,Cl^- = [PbCl_3]^-$	2.4×10^{1}
$[PbI_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,I^- = [PbI_3]^-$	2.8×10^{5}
$[HgBr_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,Br^- = [HgBr_4]^{2-}$	4.3×10^{21}
$[HgCl_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,Cl^- = [HgCl_4]^{2-}$	1.2×10^{15}
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-}$	2.5×10^{41}
$[HgI_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,I^- = [HgI_4]^{2-}$	1.9×10^{30}
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$Ni^{2+} + 4\,NH_3 = [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	2×10^{7}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$Ni^{2+} + 6\,NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	5.6×10^{8}
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$Ni^{2+} + 4\,CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-}$	1×10^{22}

(تابع الجدول ج)

$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+$	1.6×10^{7}
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2\,CN^- = [Ag(CN)_2]^-$	5.6×10^{18}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	1.7×10^{13}
$[SnCl_6]^{2-}$	$Sn^{4+} + 6\,Cl^- = [SnCl_6]^{2-}$	3.1×10^{1}
$[SnF_6]^{2-}$	$Sn^{4+} + 6\,F^- = [SnF_6]^{2-}$	1×10^{8}
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2.9×10^{9}
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}

د ـ ثوابت جداء الانحلال K_{sp}

$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\,OH^-$	2×10^{-33}
NH_4MgPO_4	$NH_4MgPO_4(s) = NH_4^+ + Mg^{2+} + PO_4^{3-}$	2.5×10^{-13}
$BaCO_3$	$BaCO_3(s) = Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	1.6×10^{-9}
$BaCrO_4$	$BaCrO_4(s) = Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$	8.5×10^{-11}
BaC_2O_4	$BaC_2O_4(s) = Ba^{2+} + C_2O_4^{2-}$	1.5×10^{-8}
$BaSO_4$	$BaSO_4(s) = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	1.5×10^{-9}
$BaSO_3$	$BaSO_3(s) = Ba^{2+} + SO_3^{2-}$	9.5×10^{-10}
$BiOCl$	$BiOCl(s) = BiO^+ + Cl^-$	7.9×10^{-9}
$BiOOH$	$BiOOH(s) = BiO^+ + OH^-$	1×10^{-12}
Bi_2S_3	$Bi_2S_3(s) = 2\,Bi^{3+} + 3\,S^{2-}$	1×10^{-96}
$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_2(s) = Cd^{2+} + 2\,OH^-$	2.8×10^{-14}
CdS	$CdS(s) = Cd^{2+} + S^{2-}$	7.0×10^{-27}
$CaCO_3$	$CaCO_3(s) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	4.8×10^{-9}
$CaCrO_4$	$CaCrO_4(s) = Ca^{2+} + CrO_4^{2-}$	7.1×10^{-4}
CaF_2	$CaF_2(s) = Ca^{2+} + 2\,F^-$	1.7×10^{-10}
CaC_2O_4	$CaC_2O_4(s) = Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$	1.3×10^{-9}
$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2(s) = 3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-}$	1.3×10^{-32}
$CaSO_4$	$CaSO_4(s) = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	2.4×10^{-5}
$CaSO_3$	$CaSO_3(s) = Ca^{2+} + SO_3^{2-}$	1.0×10^{-4}
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_2(s) = Cr^{2+} + 2\,OH^-$	1×10^{-17}
$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3(s) = Cr^{3+} + 3\,OH^-$	7×10^{-31}
$Co(OH)_2$	$Co(OH)_2(s) = Co^{2+} + 2\,OH^-$	2.5×10^{-16}
$CoS(\alpha\text{-form})$	$CoS(s) = Co^{2+} + S^{2-}$	5×10^{-22}
$CoS(\beta\text{-form})$	$CoS(s) = Co^{2+} + S^{2-}$	6.0×10^{-29}
CuI	$CuI(s) = Cu^+ + I^-$	1×10^{-12}
Cu_2S	$Cu_2S(s) = 2\,Cu^+ + S^{2-}$	1.2×10^{-49}
$CuCO_3$	$CuCO_3(s) = Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	2.5×10^{-10}
$Cu(OH)_2$	$Cu(OH)_2(s) = Cu^{2+} + 2\,OH^-$	1.6×10^{-19}
CuS	$CuS(s) = Cu^{2+} + S^{2-}$	8.0×10^{-36}
$FeCO_3$	$FeCO_3(s) = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	2.1×10^{-11}
$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2(s) = Fe^{2+} + 2\,OH^-$	2.0×10^{-15}
FeC_2O_4	$FeC_2O_4(s) = Fe^{2+} + C_2O_4^{2-}$	2×10^{-7}
FeS	$FeS(s) = Fe^{2+} + S^{2-}$	3.0×10^{-17}

(تابع الجدول د)

$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3(s) = Fe^{3+} + 3\,OH^-$	6×10^{-38}
Fe_2S_3	$Fe_2S_3(s) = 2\,Fe^{3+} + 3\,S^{2-}$	1.0×10^{-88}
$PbBr_2$	$PbBr_2(s) = Pb^{2+} + 2\,Br^-$	4.6×10^{-6}
$PbCO_3$	$PbCO_3(s) = Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	1.5×10^{-13}
$PbCl_2$	$PbCl_2(s) = Pb^{2+} + 2\,Cl^-$	1.6×10^{-5}
$PbCrO_4$	$PbCrO_4(s) = Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	2.0×10^{-16}
PbF_2	$PbF_2(s) = Pb^{2+} + 2\,F^-$	4×10^{-8}
$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_2(s) = Pb^{2+} + 2\,OH^-$	4×10^{-15}
PbI_2	$PbI_2(s) = Pb^{2+} + 2\,I^-$	8.3×10^{-9}
$PbSO_4$	$PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	1.3×10^{-8}
PbS	$PbS(s) = Pb^{2+} + S^{2-}$	1.3×10^{-28}
Li_2CO_3	$Li_2CO_3(s) = 2\,Li^+ + CO_3^{2-}$	4.0×10^{-3}
LiF	$LiF(s) = Li^+ + F^-$	3.8×10^{-3}
Li_3PO_4	$Li_3PO_4(s) = 3\,Li^+ + PO_4^{3-}$	3.2×10^{-9}
$MgCO_3$	$MgCO_3(s) = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	3×10^{-5}
MgF_2	$MgF_2(s) = Mg^{2+} + 2\,F^-$	8×10^{-8}
$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2(s) = Mg^{2+} + 2\,OH^-$	8.9×10^{-12}
MgC_2O_4	$MgC_2O_4(s) = Mg^{2+} + C_2O_4^{2-}$	8.6×10^{-5}
$Mg_3(PO_4)_2$	$Mg_3(PO_4)_2(s) = 3\,Mg^{2+} + 2\,PO_4^{3-}$	1×10^{-13}
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_2(s) = Mn^{2+} + 2\,OH^-$	4.6×10^{-14}
MnS(pink)	$MnS(s) = Mn^{2+} + S^{2-}$	1×10^{-11}
MnS(green)	$MnS(s) = Mn^{2+} + S^{2-}$	2.5×10^{-13}
Hg_2Br_2	$Hg_2Br_2(s) = Hg_2^{2+} + 2\,Br^-$	1.3×10^{-22}
Hg_2Cl_2	$Hg_2Cl_2(s) = Hg_2^{2+} + 2\,Cl^-$	1.1×10^{-18}
Hg_2I_2	$Hg_2I_2(s) = Hg_2^{2+} + 2\,I^-$	4.5×10^{-29}
Hg_2S	$Hg_2S(s) = Hg_2^{2+} + S^{2-}$	1×10^{-45}
HgI_2	$HgI_2(s) = Hg^{2+} + 2\,I^-$	2.5×10^{-26}
HgS	$HgS(s) = Hg^{2+} + S^{2-}$	3×10^{-52}
$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2(s) = Ni^{2+} + 2\,OH^-$	1.6×10^{-16}
NiS (α form)	$NiS(s) = Ni^{2+} + S^{2-}$	1.0×10^{-22}
NiS (β form)	$NiS(s) = Ni^{2+} + S^{2-}$	3.0×10^{-26}
NiS (γ form)	$NiS(s) = Ni^{2+} + S^{2-}$	7.0×10^{-30}
$AgC_2H_3O_2$	$AgC_2H_3O_2(s) = Ag^+ + C_2H_3O_2^-$	2.3×10^{-3}
$AgBr$	$AgBr(s) = Ag^+ + Br^-$	5.0×10^{-13}
Ag_2CO_3	$Ag_2CO_3(s) = 2\,Ag^+ + CO_3^{2-}$	8.2×10^{-12}
$AgCl$	$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$	2.8×10^{-10}
Ag_2CrO_4	$Ag_2CrO_4(s) = 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$	1.9×10^{-12}
$AgCN$	$AgCN(s) = Ag^+ + CN^-$	1.6×10^{-14}
AgI	$AgI(s) = Ag^+ + I^-$	8.5×10^{-17}
Ag_2SO_4	$Ag_2SO_4(s) = 2\,Ag^+ + SO_4^{2-}$	1.7×10^{-5}
Ag_2S	$Ag_2S(s) = 2\,Ag^+ + S^{2-}$	8.0×10^{-50}
Ag_2SO_3	$Ag_2SO_3(s) = 2\,Ag^+ + SO_3^{2-}$	5×10^{-14}
$AgSCN$	$AgSCN(s) = Ag^+ + SCN^-$	1×10^{-12}

(تابع الجدول د)

$SrCO_3$	$SrCO_3(s) = Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	7.0×10^{-10}
$SrCrO_4$	$SrCrO_4(s) = Sr^{2+} + CrO_4^{2-}$	3.6×10^{-5}
SrF_2	$SrF_2(s) = Sr^{2+} + 2\ F^-$	7.9×10^{-10}
SrC_2O_4	$SrC_2O_4(s) = Sr^{2+} + C_2O_4^{2-}$	5.6×10^{-8}
$SrSO_4$	$SrSO_4(s) = Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	7.6×10^{-7}
$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_2(s) = Sn^{2+} + 2\ OH^-$	3×10^{-27}
SnS	$SnS(s) = Sn^{2+} + S^{2-}$	1.3×10^{-27}
SnS_2	$SnS_2(s) = Sn^{4+} + 2\ S^{2-}$	1×10^{-70}
$ZnCO_3$	$ZnCO_3(s) = Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	2×10^{-10}
$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2(s) = Zn^{2+} + 2\ OH^-$	5×10^{-17}
ZnS	$ZnS(s) = Zn^{2+} + S^{2-}$	1.6×10^{-23}

الملحق IV

كمونات الاختزال المعيارية

نصف التفاعل	E°, volts
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	+3.06
$F_2(g) + 2e^- = 2F^-$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O + O_2(g)$	+2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2.01
$Ag^{2+} + e^- = Ag^+$	+1.98
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1.82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2(s) + 2H_2O$	+1.695
$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.685
$Au^+ + e^- = Au(s)$	ca. +1.68
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- = HClO + H_2O$	+1.64
$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2(g) + 2H_2O$	+1.63
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1.61
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- = IO_3^- + 3H_2O$	+1.6
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- = Br_2 + 2H_2O$	+1.59
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+} + 3e^- = Au(s)$	+1.50
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_2(s) + 2H_2O$	+1.45
$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- = N_2H_5^+ + 2H_2O$	+1.42
$Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-$	+1.3595
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- = NH_4^+ + H_2O$	+1.35
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- = N_2O(g) + 3H_2O$	+1.29
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- = 2NH_4^+$	+1.275
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.229
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HClO_2 + H_2O$	+1.21
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2(s) + 6H_2O$	+1.195
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	+1.19
$Cu^{2+} + 2CN^- + e^- = [Cu(CN)_2]^-$	+1.12
$N_2O_4(g) + 2H^+ + 2e^- = 2HNO_2$	+1.07
$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$	+1.0652
$N_2O_4(g) + 4H^+ + 4e^- = 2NO(g) + 2H_2O$	+1.03
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO(g) + H_2O$	+1.00

نصف التفاعل	E°, volts
$Pu^{4+} + e^- = Pu^{3+}$	+0.97
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- = NO(g) + 2 H_2O$	+0.96
$NO_3^- + 3 H^+ + 2 e^- = HNO_2 + H_2O$	+0.94
$2 Hg^{2+} + 2 e^- = Hg_2^{2+}$	+0.920
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI(s)$	+0.86
$Ag^+ + e^- = Ag(s)$	+0.7991
$Hg_2^{2+} + 2 e^- = 2 Hg(l)$	+0.789
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771
$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = H_2O_2$	+0.682
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0.57
$I_2(s) + 2 e^- = 2 I^-$	+0.54
$Cu^+ + e^- = Cu(s)$	+0.52
$H_2SO_3 + 4 H^+ + 4 e^- = S(s) + 3 H_2O$	+0.45
$VO^{2+} + 2 H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$	+0.36
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$Cu^{2+} + 2 e^- = Cu(s)$	+0.34
$BiO^+ + 2 H^+ + 3 e^- = Bi(s) + H_2O$	+0.32
$SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0.15
$Sn^{4+} + 2 e^- = Sn^{2+}$	+0.15
$S(s) + 2 H^+ + 2 e^- = H_2S(g)$	+0.14
$P(s) + 3 H^+ + 3 e^- = PH_3(g)$	+0.06
$2 H^+ + 2 e^- = H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+} + 2 e^- = Pb(s)$	−0.126
$Sn^{2+} + 2 e^- = Sn(s)$	−0.136
$Mo^{3+} + 3 e^- = Mo(s)$	−0.2
$Ni^{2+} + 2 e^- = Ni(s)$	−0.25
$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	−0.255
$H_3PO_4 + 2 H^+ + 2 e^- = H_3PO_3 + H_2O$	−0.276
$Co^{2+} + 2 e^- = Co(s)$	−0.28
$Tl^+ + e^- = Tl(s)$	−0.34
$In^{3+} + 3 e^- = In(s)$	−0.34
$Cd^{2+} + 2 e^- = Cd(s)$	−0.40
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	−0.41
$Fe^{2+} + 2 e^- = Fe(s)$	−0.44
$Sb + 3 H^+ + 3 e^- = SbH_3$	−0.51
$Ga^{3+} + 3 e^- = Ga(s)$	−0.53
$As(s) + 3 H^+ + 3 e^- = AsH_3(g)$	−0.60
$U^{4+} + e^- = U^{3+}$	−0.61
$Cr^{3+} + 3 e^- = Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+} + 2 e^- = Zn(s)$	−0.763
$TiO^{2+} + 2 H^+ + 4 e^- = Ti(s) + H_2O$	−0.89
$Mn^{2+} + 2 e^- = Mn(s)$	−1.18
$Ti^{2+} + 2 e^- = Ti(s)$	−1.63
$Al^{3+} + 3 e^- = Al(s)$	−1.66

نصف التفاعل	E°, volts
$U^{3+} + 3e^- = U(s)$	−1.80
$Be^{2+} + 2e^- = Be(s)$	−1.85
$Np^{3+} + 3e^- = Np(s)$	−1.86
$Sc^{3+} + 3e^- = Sc(s)$	−2.08
$H_2(g) + 2e^- = 2H^-$	−2.25
$Am^{3+} + 3e^- = Am(s)$	−2.32
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg(s)$	−2.37
$La^{3+} + 3e^- = La(s)$	−2.52
$Na^+ + e^- = Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca(s)$	−2.87
$Sr^{2+} + 2e^- = Sr(s)$	−2.89
$Ba^{2+} + 2e^- = Ba(s)$	−2.90
$Ra^{2+} + 2e^- = Ra(s)$	−2.92
$Rb^+ + e^- = Rb(s)$	−2.925
$K^+ + e^- = K(s)$	−2.925
$Li^+ + e^- = Li(s)$	−3.045
محلول قاعدي	
$OH + e^- = OH^-$	+2.0
$O_3(g) + H_2O + 2e^- = O_2(g) + 2OH^-$	+1.24
$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+0.89
$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	+0.88
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- = ClO^- + 2OH^-$	+0.66
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S(s) + 6OH^-$	+0.61
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$	+0.33
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0.26
$Co(OH)_3(s) + e^- = Co(OH)_2(s) + OH^-$	+0.17
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+0.01
$MnO_2(s) + 2H_2O + 2e^- = Mn(OH)_2(s) + 2OH^-$	−0.05
$O_2(g) + H_2O + 2e^- = HO_2^- + OH^-$	−0.076
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3(s) + 5OH^-$	−0.13
$S(s) + 2e^- = S^{2-}$	−0.48
$O_2(g) + e^- = O_2^-$	−0.56
$Fe(OH)_3(s) + e^- = Fe(OH)_2(s) + OH^-$	−0.56
$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- = As(s) + 4OH^-$	−0.68
$2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2OH^-$	−0.828
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0.93
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Zn(s) + 4NH_3$	−1.03
$CrO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Cr(s) + 4OH^-$	−1.2
$Zn(OH)_2(s) + 2e^- = Zn(s) + 2OH^-$	−1.245
$Cr(OH)_3(s) + 3e^- = Cr(s) + 3OH^-$	−1.3
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- = Al(s) + 4OH^-$	−2.35
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- = Mg(s) + 2OH^-$	−2.69
$Ca(OH)_2(s) + 2e^- = Ca(s) + 2OH^-$	−3.03

المحلـــق V

النظام الدولي للوحدات

- النظام الدولي للوحدات هو أحدث نظام لوحدات القياس عَمَّ قبوله في العالم، وما النظام المتري المستخدم إلى اليوم الا أساس النظام الدولي للوحدات.
- لا يستخدم في النظام الدولي للوحدات الا وحدة واحدة لكل خاصية، وقد أدى ذلك إلى اختصار عدد الوحدات المستخدمة بالقياس على ماكان عليه الحال من قبل.
- يشمل النظام الدولي للوحدات جميع حقول المعرفة العلمية، والتكنولوجية، والتجارية.
- ان تعلم النظام الدولي للوحدات واستخدامه أسهل متناولا من تعلم الأنظمة القديمة واستخدامها.
- يختصر النظام الدولي للوحدات دوليا بالرمز SI، وهما الحرفان الأولان من الاسم الفرنسي للنظام : SYSTEME INTERNATIONAL D'UNITES.
- تقسم وحدات النظام الدولي إلى الأقسام الرئيسة الثلاثة التالية :

  - الوحدات الأساسية
  - الوحدات المكملة
  - الوحدات المشتقة

أسماء الوحدات الأساسية للنظام الدولي ورموزها

الكميـــــة	وحدة النظام الدولي الأساسية	الرمز الدولي	الرمز العربي
الطول	متر	m	م
الكتلة	كيلو غرام	kg	كغ
الزمن	ثانية	s	ث
شدة التيار الكهربائي	أمبير	A	أ
درجة الحرارة الثرمورنياميكية	كلفن	K	ك
كمية المادة	مول	mol	مول
شدة الاضاءة	قنديلة	Cd	قد

ولكل من هذه الوحدات الأساسية تعريف بالغ الدقة، فالمتر مثلا هو طول 1650763،73 موجة من الأمواج الحمراء البرتقالية لغاز الكريبتون النظير 86. وهو تعريف معقد يتطلب تقنية ومعرفة متقدمتين، ولكنه يتصف بالدقة.

أسماء الوحدات التكميلية ورموزها

الكميـــــة	وحدة النظام الدولي المكملة	الرمز الدولي
الزاوية المستوية	راديان	rad
الزاوية المجسمة	ستيراديان	sr

ويستعان للتعبير عن كميات أكبر أو أصغر من وحدات النظام الدولي بالبادئات Prefixes المبينة في الجدول التالي.

المضاعفات			الأجزاء		
الاسم	الرمز	القمية	الاسم	الرمز	القيمة
اكزا	E	10^{18}	آتو	a	10^{-18}
بيتا	P	10^{15}	فمتو	f	10^{-15}
تيرا	T	10^{12}	بيكو	p	10^{-12}
جيغا	G	10^{9}	نانو	n	10^{-9}
ميغا	M	10^{6}	ميكرو	M	10^{-6}
كيلو	K	10^{3}	ميلي	m	10^{-3}
هيكتو	h	10^{2}	سنتي	c	10^{-2}
ديكا	da	10	ديسي	d	10^{-1}

بعض وحدات النظام الدولي المشتقة

الكمية	اسم الوحدة	رمز الوحدة العالمي	تعريف الوحدة
القوة	نيوتون	N	كغ × م × ث$^{-2}$
الضغط*	باسكال	Pa	نيوتون × م$^{-2}$ = كغ × م$^{-1}$ × ث$^{-2}$
الطاقة**	جول	J	كغ × م^{2} × ث$^{-2}$
الاستطاعة	واط	W	جول × ث$^{-1}$ = كغ × م^{2} × ث$^{-3}$
الشحنة الكهربائية	كولون	C	أمبير × ث
فرق الكمون الكهربائي	فولط	V	جول × أمبير$^{-1}$ × ث$^{-1}$
المقاومة الكهربائية	آوم		فولط × أمبير$^{-1}$
التواتر	هرتز	Hz	ث$^{-1}$ (هزة في الثانية)

* ثمة وحدة أخرى للطاقة هي الحريرة (كالوري) التي تساوي 4،1868 جول. وكذلك فان وحدة الطاقة في النظامالسغثي(CGS) هي الارغة Erg التي تساوي بدورها 10^{-7} جول.

** ثمة وحدات أخرى لا تزال تستعمل لقياس الضغط مثل (الجو) atm ويساوي 1،01325 × 10^{5} باسكال، و (التور) Torr ويساوي 760/1 جو.

الملحـــــق VI

جدول بأهم الثوابت الفيزيائية

الثابت	الرمز	القيمة	وحدة وفق النظام الدولي	وحدة وفق نظام CGS
سرعة الضوء في الخلاء	C	2،9979 × 10^{8}	م × ث$^{-1}$	2،9979 × 10^{10} سم × ث$^{-1}$
شحنة الالكترون	e	1،6022 × 10^{-19}	كولون	1،6022 × 10^{-20} سم 1/2× غ 1/2
عدد أفوغادرو	Na	6،0220 × 10^{23}	مول$^{-1}$	ذات العدد والواحدة
واحدة الكتلة الذرية	U	1،6606 × 10^{-27}	كغ	1،6606 × 10^{-24} غ
ثابت بلانك	h	6،6262 × 10^{-34}	جول × ث	6،6262 × 10^{-27} إرغه × ث
ثابت الغاز الكامل	R	8،3144	جول ×كلفن$^{-1}$ × مول$^{-1}$	8،3144 × 10^{7} ارغه × كلفن$^{-1}$ × مول$^{-1}$
حجم مول من غاز كامل (في الشروط المعيارية)	Vo	2،2414 × 10^{-2}	م^{3} × مول$^{-1}$	2،2414 × 10^{1} لتر × مول$^{-1}$

أجوبة بعض أسئلة الفصل الأول

1 ـ 14 16،0 ل، 40 ل، 1،6 ل.

1 ـ 15 95،1 مل، 473 م°، 24 م°

1 ـ 16 205 مل

1 ـ 17 0،204 مول

1 ـ 18 80،9 غ/مول

1 ـ 19 50،0 ل ميثان، 75،0 ل أوكسيجين، 50،0 ل من غاز الامونيا (النشادر)، 15،0 ل من بخار الماء.

1 ـ 20 16،7 ل، $P_{N_2O_4}$ = 0،50 جو، P_{NO_2} = 0،50 جو.

1 ـ 21 7،14 غ

1 ـ 22 4،61 ل.

1 ـ 23 1،40 ل.

1 ـ 24 P_{NO} = 0،454 جو، P_{NO_2} = 0،296 جو.

1 ـ 25 224 مل.

1 ـ 26 4،0 غ/مول.

1 ـ 27 2،55 غ/ل.

1 ـ 28 22،4 جو، 21،94 جو.

1 ـ 31 0،1250 نم.

1 ـ 33 0،1442 نم.

1 ـ 34 0،176 نم.

1 ـ 35 7،50 غ/مل، 9،70 غ/مل، 10،6 غ/مل، مكعبة ممركزة الوجود.

1 ـ 36 0،48 نم^3، 0،050 نم^3، 0،075 نم^3.

1 ـ 37 d = 15،95 غ/مل إذا كانت fcc.
d = 7،98 غ/مل إذا كانت bcc
d = 3،99 غ/مل إذا كانت مكعبا بسيطا.

1 ـ 39 0،104 نم.

1 ـ 40 0،2449 نم.

1 ـ 42 11،0 كيلوكالوري.

1 ـ 43 59،3 كيلوجول/مول.

1 ـ 44 41 م°.

1 ـ 45 328 كلفن.

أجوبة بعض أسئلة الفصل الثاني

2 ـ 6   11،3 M.

2 ـ 7   332،7 غ.

2 ـ 8   125 غ.

2 ـ 9   1،563 لتر.

2 ـ 10   14 مل.

2 ـ 12   18،3 مل.

2 ـ 14   55 نور.

2 ـ 15   3،74 م°.

2 ـ 16   160.

2 ـ 17   2،128.

2 ـ 18   2،48.

2 ـ 19 $1،69 \times 10^{4}$ غ/مول، $2،19 \times 10^{-4}$ درجة مئوية.

2 ـ 20   42،5 %.

2 ـ 21   299،8 لتر.

2 ـ 22   0،025 نظامي.

2 ـ 23   112،8 نور.

2 ـ 24   6،45 %.

2 ـ 25   0،05 مول/لتر، 32 PPm.

أجوبة بعض أسئلة الفصل الثالث

3 ـ 1 الطلب الثاني : مادة مذبذبة.

3 ـ 2 (أ) : $O_2^-, NH_3, H_2PO_4^-$

(ب) : HPO_4^{2-} PH_4^+, H_2SO_4

(ج) : HNO_3

3 ـ 3 حمضي : $Na\,H\,SO_4$, $HO\,\overset{+}{N}H_3\,Cl^-$, $Bi\,Cl_3$

قاعدي : $Na_2\,S$

معتدل : $Ca\,Br_2$

3 ـ 4 (أ) : $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$

(ب) : $S^{2-} > HS^- > H_2S$

(ج) : $H\,Te\,O_4^- > HSeO_4^- > HSO_4^-$

(د) : $H_3\,Si\,O_4^- > H_2PO_4^- > HSO_4^- > ClO_4^-$

3 ـ 5 (أ) : HNO_3: HBr, $HClO_4$

(ب) : H^+, NH_2^-, OH^-:

3 ـ 11 (أ) : لا يحصل تفاعل

(ب) : ينزاح التفاعل نحو اليمين لأن HCl غاز طيار Volatile.

3 ـ 13 $pH = 1{,}88$.

3 ـ 14 $1{,}46 \times 10^{-2}$ غ.

3 ـ 15 $pH = 4{,}96$.

3 ـ 16 0،36 مول.

3 ـ 17 $pH = 5{,}35$.

3 ـ 18 $K_b = 4{,}2 \times 10^{-4}$.

3 ـ 19 (ب) : 64،6 %.

3 ـ 20 $K_a = 1{,}66 \times 10^{-6}$.

3 ـ 21 $K_a = 1{,}45 \times 10^{-10}$.

3 ـ 22 $[H^+] = 3{,}7 \times 10^{-9}$

3 ـ 24 $[SO_4^{-2}] = 0{,}96 \times 10^{-2}M$, $[HSO_4^-] = 9 \times 10^{-2}M$

$[OH^-] = 9 \times 10^{-14}M$ $[H_3O^+] = 0{,}11\,M$

3 ـ 25 $pH = 10{,}3$

أجوبة بعض أسئلة الفصل الرابع

4 ـ 7 نعم، كلا.

4 ـ 8 Cl_2 و MnO_4^-

4 ـ 9 صواب، خطأ، صواب، صواب.

4 ـ 12 52 مل بالتقريب.

4 ـ 13 37،4 مل.

4 ـ 14 $5{،}1 \times 10^4$ أمبير.

4 ـ 16 غير تلقائي.

4 ـ 18 100 كيلو مول.

4 ـ 19 $Kc = 0{،}31$.

4 ـ 20 $E^o = 0{,}135\ V$ ، $E = 0{,}105\ V$ ، $K_c \simeq 10^{68}$.

4 ـ 21 أكسدة Fe^{2+} إلى Fe^{3+} على الآنود، اختزال H^+ على الكاثود، 0،77 فولط.

4 ـ 22 $2AgBr + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2HBr$

$E^o = 0{,}071\ V$ ، $[HBr] = 6{,}3 \times 10^{-4} M$.

4 ـ 23 1،63 فولط، 1،23 فولط، التفاعل الثاني.

4 ـ 24 0،01 فولط، 0،1 فولط، 0،08 فولط، 2،2.

4 ـ 25 6،1 غ من الكلور، 0،6 مول من HNO_3، 7،2 غ من $MnCl_2$.

أجوبة بعض أسئلة الفصل الخامس

5 ـ 6   39 % Na Cl

5 ـ 7   0،548 غ Ag Cl والباقي Ag I.

5 ـ 8   54 % Ag

5 ـ 9   2،32 %.

5 ـ 10   O,0743 N

5 ـ 11   0,03 N.

5 ـ 12   pH = 5،27، أحمر الميثيل.

5 ـ 13   78 %.

5 ـ 14   9،72 %.

5 ـ 15   96،4 %.

5 ـ 16   21،81 مل.

5 ـ 17   0,O514 N.

5 ـ 18   0,0189 M.

5 ـ 19   2،29 %.

5 ـ 20   520 PPm.

5 ـ 21   1،83 غ.

5 ـ 22   0،033 %.

ثبت بمراجع الكتاب

1 ـ الكيماء العامة، تأليف وحاس ودوفاليز، ترجمة ص. يحياوي، دار المطبوعات الجامعية في الجزائر، 1981.

2 ـ الكيمياء العامة واللاعضوية، شخاشيرو، بيرقدار، قدسي، المطبعة الجديدة، دمشق 1984.

3 ـ التحليل الآلي، شخاشيرو، شيخ حسين، قدسي، المطبعة الجديدة، دمشق 1982.

4 — Alexander, J. Chemistry in the laboratory, Harcourt Brace, Jovanovich, New York, 1976.

5 — Barrow, G. Physical Chemistry, Mc Graw-Hill, New York, 1961.

6 — Brown, G. and E. Sallee, Quantitative chemistry, Prentice-Hall, 1963.

7 — Blaedel, W. and V. Meloche, Elementary Quantitative Analysis, Row-Peterson, Evanston, 1967.

8 — Brady J. and Holum, Fundamentals of Chemistry, John Wiley, New York, 1981.

9 — Brescial etal, Fundamentals of Chemistry, Academic press, New York, 1980.

10 — Bailar J. et al. Chemistry, HarCourt Brace Jovanovich, New York, 1983.

11 — Keenan, C. et al, General College Chemistry, Hayer Row, New York, 1980.

12 — Flaschka H. et al, Quantitative Analytical Chem. Vol.1, Harper Row, New York, 1969.

13 — Kennedy, J. Principles of Anal. Chem. Hart Court Brace Jovanovich, N.Y. 1984.

14 — Makan B. College Chem. Addison, Reading-Mass, 1966.

15 — Petrucci, R. General Chem. Mc Millan, 1972.

16 — Sienko M. and R. Plane, Chem. principles and properties, Mc-Graw-Hill, 1976.

17 — Sienko M. and R. Plane, Experimental Chem. Mc-Graw-Hill, 1972.

18 — Skoog, D. and D. West, Fundamentals of Anal Chem. Holt, Rinehart and Winston, N.X. 1970.

19 – Mortimer, C.E., A. Conceptual approach, D. Van Nostrand, N.Y. 1979.
20 – Brady J.E., and G.E. Humiston, John Willy, N.Y. 1978.
21 – Compton, C. Inside Chemistry, John Wiley, N.Y.
22 – Lester R. and R. Boikess, Chemical principles in the lab. Harper Row, N.Y.

المحتــوى

مطبعة المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم - تونس

Atomic number العدد الذري

Atomic mass الوزن الذري (الكتلة الذرية)

1 H 1.0079

الدور Periods	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	الغازات الخاملة Noble gases 0
1	1 H 1.0079																	2 He 4.00260
2	3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.998403	10 Ne 20.179
3	11 Na 22.98977	12 Mg 24.305											13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.90	23 V 50.9115	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.30
6	55 Cs 132.9054	56 Ba 137.33	•57 La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.0254	89 Ac 227.0278	104 Rf (261)	105 Hn (262)	106 ? (263)												

58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.029	93 Np 237.0482	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

يسعد المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم أن تقدم الجزء الثالث من الكتاب المرجع في الكيمياء الذي انبثق عن المشروع الريادي لتطوير تدريس الكيمياء في المرحلة الثانوية بالوطن العربي، إلى واضعي المناهج، ومؤلفي الكتب، والمدرسين والطلاب في الوطن العربي، منهلا علميا عربيا يستقون منه، ومصدرا موثوقا يعودون إليه، وهو عميق في معلوماته، تربوي في منهجيته، ألفه نخبة من أساتذة الكيمياء العرب، مستخدمين فيه مصطلحات كيميائية موحدة، ولغة عربية واضحة.

وتأمل المنظمة أن يجد فيه المهتمون بشؤون الكيمياء في الوطن العربي : تطويرا وتدريسا ودراسة، ضالتهم المنشودة.

والله من وراء القصد

د. محيي الدين صابر
المدير العام

الثمن : 12 دولارا أو ما يعادلها